

51

Int. Cl.:

C 09 b, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 29/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2101 999

Aktenzeichen: P 21 01 999.8

Anmeldetag: 16. Januar 1971

Offenlegungstag: 3. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Farbstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Wiesel, Manfred, Dr., 5090 Leverkusen;
Wolfrum, Gerhard, Dr., 5670 Opladen

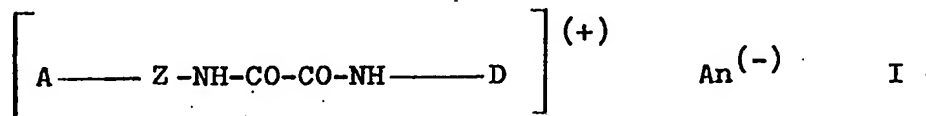
DT 2101 999

FARBENFABRIKEN BAYER AG ²¹⁰¹⁹⁹⁹

LEVERKUSEN-Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen
Mi/Kra

Farbstoffe

Die Erfindung betrifft wertvolle neue Farbstoffe, die frei sind von Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen, der allgemeinen Formel

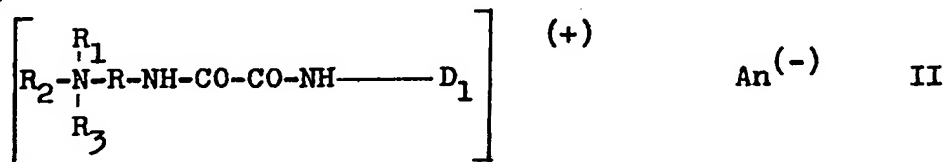


worin

- A eine quaternäre Ammoniumgruppe,
D den Rest eines Farbstoffs,
Z eine direkte Bindung oder ein Brückenglied und
An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem die Herstellung der neuen Farbstoffe sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bzw. as. Dicyanäthylens, sauer modifizierter Polyamid- und Polyesterfasern, tannierten Cellulosematerialien, Seide und Leder.

Gegenstand der Erfindung sind bevorzugt Farbstoffe der allgemeinen Formel



Le A 13 512

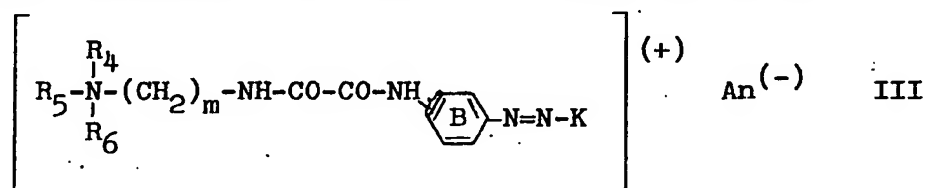
- 1 -

209832/1115

worin

- D_1 den Rest eines Azofarbstoffs,
 R eine direkte Bindung oder einen Alkylenrest,
 R_1 einen Alkyl-, Aralkyl- oder Aminorest,
 R_2 einen Alkylrest,
 R_3 einen Alkylrest oder
 R_2 und R_3 zusammen mit N einen Heterocyclus oder
 R_1 , R_2 und R_3 zusammen mit N einen Pyridiniumrest und
 $An^{(-)}$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amino-Reste substituiert sein können.

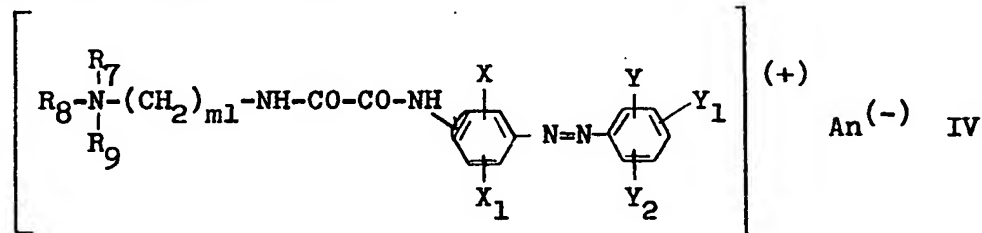
Bevorzugte Farbstoffe sind solche der allgemeinen Formel



worin

- K den Rest einer Kupplungskomponenten der Anilin-, Phenol-, Naphthol-, Indol-, Pyrazol-, Pyridin- oder Pyrimidinreihe
 R_4 einen C_1 bis C_4 -Alkyl-, Benzyl- oder Aminorest,
 R_5 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 R_6 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest oder sechsgliedrigen Heterocyclus oder
 R_5 und R_6 zusammen mit N einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus,
 m die Zahlen 0 oder 2 bis 6 und
 $An^{(-)}$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amino-Reste und der Ring-B substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formel



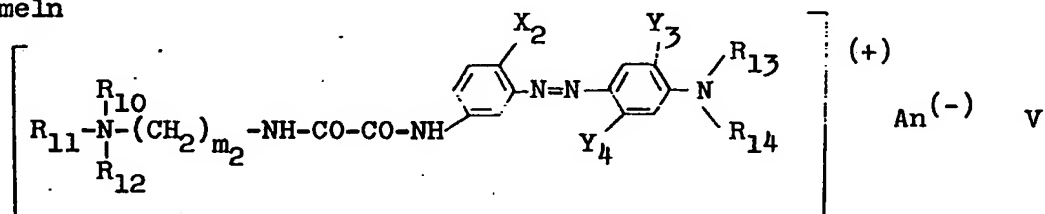
worin

- R_7 einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Benzylrest,
 R_8 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 R_9 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 X Wasserstoff, ein C_1 bis C_4 -Alkylrest, Halogen, Nitro

209832/1115

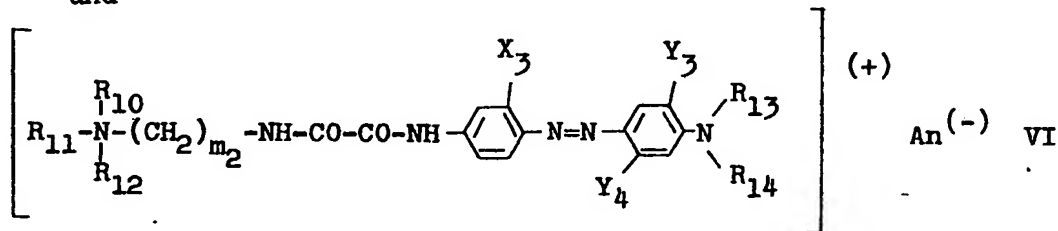
- oder Cyan,
- X_1 Wasserstoff oder Halogen,
- Y Hydroxyl, einen C_1 bis C_4 -Dialkylamino-, C_1 bis C_4 -Alkylphenylamino-, C_1 bis C_4 -Alkyl-benzylamino-, Pyrrolidino-, Morpholino- oder Piperidinorest,
- Y_1 Wasserstoff, Halogen, einen C_1 bis C_4 -Alkyl-, C_1 bis C_3 -Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminorest,
- Y_2 Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 -Alkoxyrest oder
- Y_1 und Y_2 zusammen mit dem Phenylring einen Naphthylrest,
- m_1 die Zahlen 0, 2 oder 3 und
- $An^{(-)}$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Phenyl- und heterocyclischen Reste substituiert sein können.

Unter diesen Farbstoffen sind besonders hervorzuheben solche der Formeln



worin

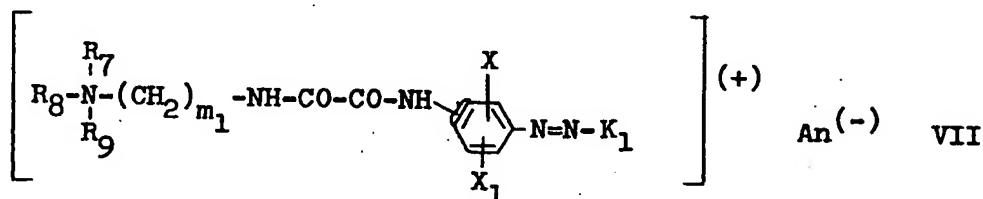
- R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl,
- R_{11} Methyl oder Äthyl,
- R_{12} Methyl oder Äthyl,
- R_{13} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
- R_{14} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
- X_2 Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Chlor,
- Y_3 Wasserstoff oder Methoxy,
- Y_4 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Acetylamino,
- m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
- $An^{(-)}$ ein Anion bedeuten
- und



worin

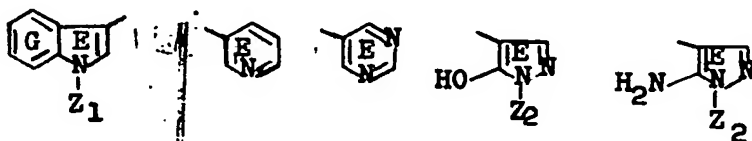
- R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl,
 R_{11} Methyl oder Äthyl,
 R_{12} Methyl oder Äthyl,
 R_{13} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 R_{14} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 X_3 Wasserstoff oder Chlor
 Y_3 Wasserstoff oder Methoxy,
 Y_4 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Acetylamino,
 m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
 $An^{(-)}$ ein Anion bedeuten.

Weitere bevorzugte Farbstoffe besitzen die Formel



worin

- R_7 einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Benzylrest,
 R_8 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 R_9 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 X Wasserstoff, einen C_1 bis C_4 -Alkylrest, Halogen, Nitro oder Cyan,
 X_1 Wasserstoff oder Halogen,
 K_1 Reste der Formeln

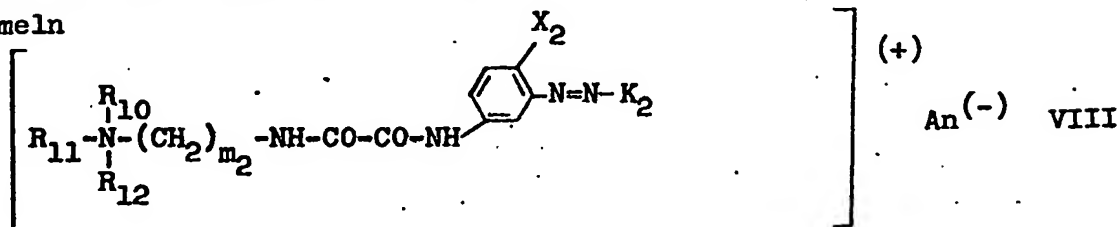


in denen

- Z_1 Wasserstoff, einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Phenylrest,
 Z_2 einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Phenylrest,
 m_1 die Zahlen 0, 2 oder 3 und

An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl- und Phenylreste und die Ringe E und G substituiert sein können.

Unter diesen Farbstoffen sind besonders bevorzugt solche der Formeln



worin

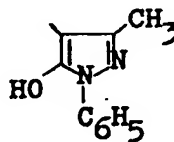
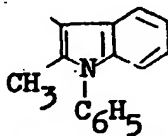
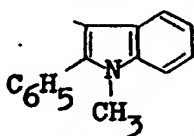
R₁₀ Methyl, Äthyl oder Benzyl,

R₁₁ Methyl oder Äthyl,

R₁₂ Methyl oder Äthyl,

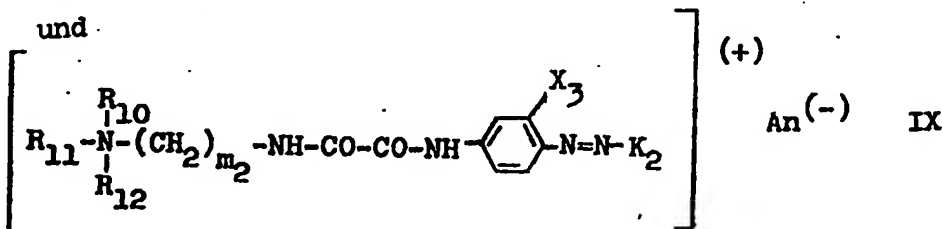
X₂ Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Chlor,

K₂ die Reste



m₂ die Zahlen 0 oder 3 und
An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten

und



worin

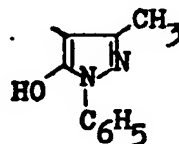
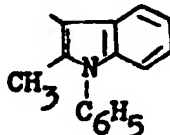
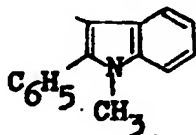
R₁₀ Methyl, Äthyl oder Benzyl,

R₁₁ Methyl oder Äthyl,

R₁₂ Methyl oder Äthyl,

X₃ Wasserstoff oder Chlor,

K₂ die Reste,



m₂ die Zahlen 0 oder 3 und
An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten.

Die neuen Farbstoffe werden erhalten, wenn man nach an sich üblichen Methoden mindestens eine Gruppierung der Formel



worin A eine quaternäre Ammoniumgruppe und Z eine direkte Bindung oder ein Brückenglied bedeuten, in geeignete Farbstoffe oder in Farbstoff-Vorprodukte, die dann ihrerseits in die gewünschten Endfarbstoffe umgewandelt werden, einfügt.

So lassen sich neue Azofarbstoffe der Formel (I) erhalten, indem man eine Diazoverbindung, die einen Rest der Formel

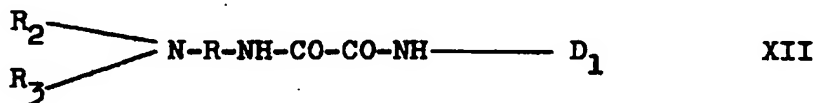


worin A eine quaternäre Ammoniumgruppe und Z eine direkte Bindung oder ein Brückenglied bedeuten, mit Kupplungskomponenten umgesetzt.

Die bevorzugten Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) werden erhalten durch Umsetzung von Diazoverbindungen, die einen Rest der Formel



enthalten mit Kupplungskomponenten oder durch Quaternierung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin die Reste die in Formel (II) angegeben ne Bedeutung haben,
mit Verbindungen der Formel

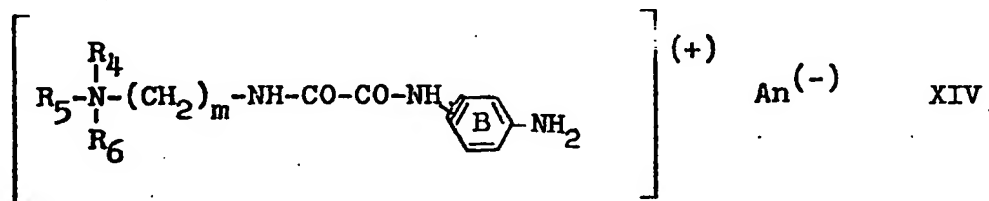


XIII

worin

R_1 einen Alkyl-, Aralkyl- oder Aminorest und
W einen abspaltbaren Rest bedeuten.

Die bevorzugten Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) werden
erhalten durch Diazotieren von Verbindungen der allgemeinen
Formel



und Kuppeln mit Verbindungen der allgemeinen Formel



XV

worin die Reste die in Formel (III) angegebene Bedeutung haben.

Geeignete Diazokomponenten sind beispielsweise:

N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Äthyl-cyano-äthylamino-äthyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(Piperidino-äthyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(Morpholino-äthyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-äthyl-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-propyl-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(δ -Diäthyl-amino-propyl)-N'-(3-cyan-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(δ -Methyl-hydroxyäthylamino-propyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(Pyrrolidino-propyl)-N'-(4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-chlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Diäthylamino-äthyl)-N'-(3-chlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(2,5-dichlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(2,5-dichlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(ω -Diäthylamino-butyl)-N'-(3-chlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-nitro-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-äthylphenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-propylphenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Diäthylaminopropyl)-N'-(3-amino-4-cyanphenyl)-oxalsäure-diamid, N-(ω -Diäthylamino-butyl)-N'-(3-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-amino-4-chlor-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-amino-4-nitro-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-amino-p-tolyl)-oxalsäure-diamid, N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-amino-4-trifluormethyl-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethyl-amino-propyl)-N'-(3-amino-4-chlor-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-nitro-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethyl-

propyl)-N'-(3-amin -p-tolyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Dimethyl-amino-propyl)-N'-(3-amino-4-trifluormethyl-phenyl)-oxalsäur -diamid, N-(γ -Diäthylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-chlor-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(γ -Diäthylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-brom-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-(ω -Dimethylamino-butyl)-N'-(3-amino-4-chlor-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(p-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Diäthylamino-N'-(p-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-chlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Diäthylamino-N'-(3-chlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(2,5-dichlor-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(2-nitro-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-nitro-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-brom-4-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Diäthylamino-N'-(3-amino-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-4-chlor-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-4-brom-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-4-cyano-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-4-nitro-phenyl)-oxalsäure-diamid, N-Dimethylamino-N'-(3-amino-4-trifluormethyl-phenyl)-oxalsäure-diamid sowie den oben angeführten Verbindungen entsprechende quaternäre Ammoniumverbindungen.

Geeignete Ammoniumreste A, die über das Ammonium-Stickstoff an Z gebunden sind, sind beispielsweise:

Trimethylammonium, Triäthylammonium, Tripropylammonium, Di-äthyl-methylammonium, Dimethyl-butyl-ammonium, Dimethyl-benzyl-ammonium, Dimethyl-p-chlorbenzyl-ammonium, Dimethyl-p-diphenyl-ammonium, Dimethyl-p-methoxybenzyl-ammonium, Dimethyl- α -naphthylmethylen-ammonium, Dimethyl-2,5-dichlorbenzyl-ammonium, Dimethyl- β -cyan-äthyl-ammonium, Dimethyl- β -chloräthyl-ammonium, Dimethyl- β -hydroxyäthyl-ammonium, Dimethyl- β -methoxycarbonyl-äthyl-ammonium, Dimethyl- β -methylcarbonyloxyäthyl-ammonium, Di- β -chloräthyl-methyl-ammonium, N-Methyl-pyrrolidinium, N-Methyl-piperidinium, N-Methyl-morpholinium, Pyridinium,

N-Amino-N-methyl-ammonium, N-Amino-N,N-dimethyl-ammonium, N-Amino-N-äthyl-ammonium, N-Amino-N,N-diäthyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-äthyl-ammonium, N-Amino-N,N-dipropyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-butyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-β-cyanäthyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-β-chloräthyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-benzyl-ammonium, N-Amino-N-methyl-N-cyclohexyl-ammonium, N-(Dimethylamino)-N,N-diäthyl-ammonium, N-Amino-pyrrolidinium, N-Amino-piperidinium, N-Amino-morpholinium.

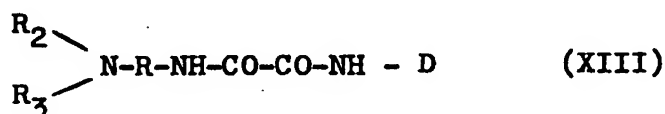
Geeignete Kupplungskomponenten K sind beispielsweise:

Phenol, m-Kresol, p-Kresol, 3-Chlorphenol, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-m-toluidin, N,N-Diäthylanilin, N,N-Diäthyl-m-toluidin, N-Äthyl-N-β-cyanäthylanilin, N-Äthyl-N-β-cyanäthyl-m-toluidin, N,N-Bis-(β-cyanäthyl)-anilin, N,N-Bis-(β-cyanäthyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-(β-hydroxyäthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β-hydroxyäthyl)-m-toluidin, N,N-Bis-(β-hydroxyäthyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyäthyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-benzylanilin, N-Äthyl-N-benzyl-m-toluidin, N-Methyl-diphenyl-amin, N-Äthyl-N-(β-methoxycarbonyl-äthyl)-anilin, N,N-Bis-(β-methoxy-carbonyl-äthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β-methoxycarbonyl-äthyl)-m-toluidin, N,N-Bis-(β-methoxy-carbonyl-äthyl)-m-toluidin, N,N-Dimethyl-m-acetylamino-anilin, N,N-Diäthyl-m-acetylamino-anilin, N-Äthyl-N-β-hydroxyäthyl-m-acetylamino-anilin, N-Äthyl-N-(β-acetoxyäthyl)-m-benzoylamino-anilin, N-Äthyl-N-(β-benzoyloxyäthyl)-m-chloracetylamino-anilin, N-Äthyl-N-(β-phenoxyäthyl)-m-hydroxyacetylamino-anilin, N-Äthyl-N-(β-methoxyäthyl)-m-chloracetylamino-anilin, N,N-Diäthyl-2-methoxy-5-acetylamino-anilin, N,N-Diäthyl-2-äthoxy-5-acetylamino-anilin, N-Äthyl-N-(β-chloräthyl)-anilin, N-Äthyl-N-(β-chloräthyl)-m-toluidin, N-Phenyl-morpholin, 2-Methyl-indol, 1,2-Dimethyl-indol, 1-Phenyl-2-methylindol, 1-Methyl-2-phenyl-indol, 2-Äthylindol, 2-Phenyl-indol, 1-β-Cyanäthyl-2-methylindol, 1-β-Cyanäthyl-2-phenyl-indol, 1-(2-Phenylindolyl-1)-propionsäureamid, 2-β-Naphthyl-

indol, 2-p-Biphenyl-indol, 2,5-Dimethylindol, 2-Phenyl-5-äthoxyindol, 2-Methyl-5-chlorindol, 2-Methyl-6-chlorindol, 2-Methyl-5-nitro-indol, α -Naphthol, β -Naphthol, α -Naphthylamin, 1-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 2,6-Dihydroxy-3-cyano-4-methyl-pyridin, 2,4,6-Tris-äthylamino-pyrimidin, 2,4,6-Tris-diäthylamino-pyrimidin, 2,4,6-Tris-dimethylamino-pyrimidin, 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, 1-(2-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(2-Nitrophenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(3-Nitrophenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(p-Tolyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(3-Sulfolanyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Phenyl-pyrazolon-5-carbonsäure-(3)-amid, 1-Phenyl-pyrazolon-5-carbonsäure-3-äthylester, 1-Phenyl-3-methoxycarbonylmethyl-pyrazolon-5, 1- β -Cyanäthyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1- β -Chloräthyl-3-äthyl-pyrazolon-5, 1- β -Acetyloxyäthyl-3-äthyl-pyrazolon-5.

Die Kupplung der Ausgangskomponenten erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise in neutralem, saurem oder schwach alkalischem, wässrigem Medium.

Werden die erfindungsgemäßen Farbstoffe durch Quaternierung von Farbstoffen der allgemeinen Formel (XIII) hergestellt,



so erfolgt die Quaternierung zweckmäßigerweise durch Erwärmen in einem indifferenten organischen Lösungsmittel, z. B. in Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffen, wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Nitrokohlenwasser-

st ff n, wie Nitromethan, Nitr b nz l d r Nitronaphthalin od r in Dim thylf rmamid, Acetonitril od r Dim thylsulfoxyd unter Anwendung b vorzugt Äquivalent r M ng n alkylierend wirk nder Mitt l, beispielew is mit M thylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Äthylbromid, B nzychlorid, Trim thyl-oxoniumborfluorid, Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, p-Toluol-sulfonsäuremethyl-, -äthyl- oder -butylester.

Die entstehenden quaternierten Farbstoffe sind in den verwendeten Lösungsmitteln schwer löslich und können durch Abfiltrieren isoliert werden. Bleiben die quaternierten Farbstoffe bei Verwendung von Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd oder Acetonitril teilweise oder vollständig in Lösung, so können sie durch Verdünnen mit Wasser und Zugabe von wasserlöslichen Salzen, beispielsweise Natrium- oder Kaliumchlorid, abgeschieden werden.

Die Farbstoffe der Formel (I) können durch Lösen in Wasser und Abscheidung durch Zugabe von wasserlöslichen Salzen, beispielsweise Natrium- oder Kaliumchlorid, gereinigt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe können nach bekannten Austausch-Reaktionen in andere Anionen enthaltende Farbstoffe übergeführt werden.

Geeignete Substituenten X bis X₃ sind beispielsweise C₁ bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyan oder Trifluormethyl.

Geeignete Substituenten Y bis Y₄ sind beispielsweise C₁ bis C₄-Alkyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, C₁ bis C₄-Dialkylamino, C₁ bis C₄-Alkylbenzylamino, C₁ bis C₄-Alkyl-phenylamino, C₁ bis C₂-Alkylcarbonylamino, Benzoylamino, Morpholino, C₁ bis C₄-Alkoxy oder -Alkylsulfonylamino.

Geeignete Substituenten Z₁ sind beispielsweise C₁ bis C₄-Alkyl, Phenyl, Diphenyl, Benzyl, Sulfolanyl-(3).

Geeignete Substituenten der Ringe G sind beispielsweise C₁ bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder C₁ bis C₄-Alkoxy.

Geeignete Substituenten der Ring E sind beispielsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitr, C_1 bis C_4 -Alkyl- oder -dialkylamin, C_1 bis C_2 -Alkyloxycarbonyl oder Aminocarbonyl.

Geeignete Alkylreste im Rahmen der vorgenannten Definition sind beispielsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methyl-propyl-1-, iso-Amyl sowie deren Substitutionsprodukte wie in B-Stellung durch Chlor, Cyan, Hydroxy, Methoxy, Methoxycarbonyl, Acetoxy, Benzoyloxy oder Methylsulfonyl substituiertes Äthyl.

Geeignete Phenylreste sind beispielsweise Phenyl, 2-Chlor, 4-Chlor oder 2,5-Dichlor-phenyl, 2-Methyl- oder 4-Methyl-phenyl, 2-Nitro-, 3-Nitro- oder 4-Nitro-phenyl, 4-Acetylamino-phenyl oder 4-Methylsulfonylamino-phenyl.

Als anionische Reste An^- kommen die für kationische Farbstoffe üblichen organischen und anorganischen Anionen in Betracht.

Anorganische Anionen sind beispielsweise Reste von Halogenwasserstoffsäuren, wie Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Jodid-Anionen; das Perchlorat-Anion, das Hydroxyl-Anion; Reste von S-haltigen Säuren, wie Hydrogensulfat-, Sulfat-, Disulfat- und Aminosulfat-Anionen; Reste von Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, wie das Nitrat-Anion; Reste von Sauerstoffsäuren des Phosphors, wie Dihydrogenphosphat-, Hydrogenphosphat-, Phosphat- und Metaphosphat-Anionen; Reste der Kohlensäure, wie Hydrogencarbonat- und Carbonat-Anionen; weitere Anionen von Sauerstoffsäuren und Komplexsäuren, wie das Methosulfat- $(CH_3OSO_2O^-)$, Äthosulfat- $(C_2H_5OSO_2O^-)$, Hexafluorosilikat-, Cyanat-, Thiocyanat-, Hexacyanoferrat-(II)-, Hexacyanoferrat-(III)-, Trichlorozinkat-, Tetrachlorozinkat-, Stannat-, Borat-, Divanadat-, Tetravanadat-, Molybdat-, Wolframat-, Chromat-, Bichromat- und Bortetrafluorid-Anion sowie Anionen von Estern der Borsäure, wie des Glycerinesters der Borsäure und von Estern der Phosphorsäure, wie des Methylphosphats.

Organisch Anion n sind beispielsweise Reste gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren und Sulfonsäuren, wie R st der Essigsäure, Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Hydroxyessigsäure, Aminoessigsäure, Methylaminoessigsäure, Aminoäthyl-sulfonsäure, Methylaminoäthyl-sulfonsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, i-Buttersäure, 2-Methyl-buttersäure, 2-Äthyl-buttersäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, 2-Chlorpropionsäure, 3-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbuttersäure, 2-Hydroxypropionsäure, 3-Hydroxypropionsäure, O-Äthylglykolsäure, Thio-glykolsäure, Glycerinsäure, Apfelsäure, Dodecyltetraäthylen-glykolätherpropionsäure, 3-(Nonyloxy)-propionsäure, 3-(Isotridecyloxy)-propionsäure, 3-(Isotridecyloxy)-diäthylenglykolätherpropionsäure, Ätherpropionsäure des Alkoholgemisches mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Thioessigsäure, 6-Benzoylamino-2-chlorcapronsäure, Nonylphenoltetraäthylenglykoläther-propionsäure, Nonylphenoldiäthylenglykolätherpropionsäure, Dodecyltetraäthylen-glykoläther-propionsäure, Phenoxyessigsäure, Nonylphenoxyessigsäure, n-Valeriansäure, i-Valeriansäure, 2,2,2-Trimethylessigsäure, n-Capronsäure, 2-Äthyl-n-capronsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, n-Pelargonsäure, Laurinsäure, eines Gemisches aliphatischer Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen (Versatic-Säure 911 der SHELL), eines Gemisches aliphatischer Carbonsäuren mit 15 bis 19 Kohlenstoffatomen (Versatic-Säure 1519 der SHELL), des Kokosfettsäure-Vorlaufs, der Undecanocarbonsäure, n-Tridecan-carbonsäure und eines Kokosfettsäuregemisches; der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Propargylsäure, der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, des Isomerengemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Isosebacinsäure (Isomerengemisch), Weinsäure, Zitronensäure, Glyoxylsäure, Dimethyläther-d,d'-dicarbonsäure, Methylen-bis-thioglykolsäure, Dimethylsulfid-d,d'-dicarbonsäure, 2,2'-Dithio-di-n-propionsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Äthylen-bis-iminoessigsäure, Nitriloessigsäure, Nitrilosulfonsäure, Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Chlormethansulfonsäure, 2-Chloräthansulfonsäure

und 2-Hydroxyäthansulfonsäure, Mersolat, d.h. C_8-C_{15} Paraffinsulfosäure, erhalten durch Chlorsulfierung von Paraffinöl.

Geeignet sind ferner Reste cyclischer Carbonsäuren, wie die R-Ste der Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexen-3-carbonsäure und auch araliphatische Monocarbonsäuren, wie Phenyllessigsäure, 4-Methylphenyllessigsäure und Mandelsäure.

Geeignete Anionen aromatischer Carbonsäuren sind beispielsweise die Reste der Benzoesäure, 2-Methylbenzoesäure, 3-Methylbenzoesäure, 4-Methylbenzoesäure, 4-tert.-Butylbenzoesäure, 2-Brombenzoesäure, 2-Chlorbenzoesäure, 3-Chlorbenzoesäure, 4-Chlorbenzoesäure, 2,4-Dichlorbenzoesäure, 2,5-Dichlorbenzoesäure, 2-Nitrobenzoesäure, 3-Nitrobenzoesäure, 4-Nitrobenzoesäure, 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure, 6-Chlor-3-nitrobenzoesäure, 2,4-Dinitrobenzoesäure, 3,4-Dinitrobenzoesäure, 3,5-Dinitrobenzoesäure, 2-Hydroxybenzoesäure, 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 2-Mercaptobenzoessäure, 4-Nitro-3-methylbenzoesäure, 4-Aminobenzoessäure, 5-Nitro-2-hydroxybenzoesäure, 3-Nitro-2-hydroxybenzoesäure, 4-Methoxybenzoesäure, 3-Nitro-4-methoxybenzoesäure, 4-Chlor-3-hydroxybenzoesäure, 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure, 5-Chlor-2-hydroxy-3-methylbenzoesäure, 4-Äthylmercapto-2-chlorbenzoesäure, 2-Hydroxy-3-methylbenzoesäure, 6-Hydroxy-3-methylbenzoesäure, 2-Hydroxy-4-methylbenzoesäure, 6-Hydroxy-2,4-dimethylbenzoesäure, 6-Hydroxy-3-tert.-butylbenzoesäure, Phthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäure, 4-Methoxyphthalsäure, Isophthalsäure, 4-Chlorisophthalsäure, 5-Nitroisophthalsäure, Terephthalsäure, Nitroterephthalsäure und Diphenylcarbonsäure-(3,4), o-Vanillinsäure, 3-Sulfobenzoessäure, Benzoltetracarbonsäure-(1,2,4,5), Naphthalintetracarbonsäure-(1,4,5,8), Biphenylcarbonsäure-(4), Abietinsäure, Phthalsäure-mono-n-butylester, Terephthalsäuremonomethylester, 3-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalincarbonsäure-(2), 2-Hydroxynaphthoesäure-(1) und Anthrachinoncarbonsäure-(2).

Weiterhin sind als Anionen Reste heterocyclischer Carbonsäuren geeignet, beispielsweise die Reste der Brenzschleimsäure, Dehydroschleimsäure, Indolyl-(3)-essigsäure.

Geeignete Anionen aromatischer Sulfonsäuren sind z. B. die Reste der Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure-(1,3), 4-Chlorbenzolsulfonsäure, 3-Nitrobenzolsulfonsäure, 6-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure-(4), Toluolsulfonsäure-(2), Toluol- ω -sulfonsäure, 2-Chlortoluolsulfonsäure-(4), 1-Hydroxybenzolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinsulfonsäure-(6), Naphthalinsulfonsäure-(1), Naphthalindisulfonsäure-(1,4) oder -(1,5), Naphthalintrisulfonsäure-(1,3,5), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), 5-Nitronaphthalinsulfonsäure-(2), 8-Aminonaphthalinsulfonsäure-(1), Stilbendisulfonsäure-(2,2'), Biphenylsulfonsäure-(2).

Ein geeignetes Anion heterocyclischer Sulfonsäuren ist z.B. der Rest der Chinolinsulfonsäure-(5).

Weiterhin kommen die Reste von Arylsulfin- und -phosphonsäuren, wie Benzolsulfin- und Benzolphosphonsäure in Betracht.

Bevorzugt sind farblose oder nahezu farblose Anionen. Für das Färben aus wässriger Lösung sind solche Anionen bevorzugt, die die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs nicht zu stark beeinträchtigen. Für das Färben aus wässriger Dispersion ist dieser Gesichtspunkt bei der Wahl der Anionen ohne Belang. Für das Färben aus organischen Lösungsmitteln sind vielfach auch solche Anionen bevorzugt, die die Löslichkeit des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln fördern oder zumindest nicht negativ beeinflussen; insbesondere sind hier die Anionen organischer Mono- und Dicarbonsäuren mit etwa 4 bis 30 Kohlenstoffatomen zu nennen.

Die verfahrensgemäß erhaltenen Farbstoffe eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von kationisch färbbaren Fasern aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Acrylnitrils und des Dicyanäthylens sowie von sauer modifizierten Fasern aus Polyamid und Polyester, wobei echte Farbtöne erhalten werden. Die Farbstoffe können auch Verwendung finden zum Färben und Bedrucken von tannierten Cellulosematerialien, Seide und Leder.

A

Sie sind weiter geeignet zur Herstellung von Schreibflüssigkeiten, Stempelfarben, Kugelschreiberpasten und lassen sich auch im Gummidruck verwenden.

Zum Färben mit den basischen Farbstoffen der allgemeinen Formeln (I) bis (IX) eignen sich insbesondere Flocken, Fasern, Fäden, Bänder, Gewebe oder Gewirke aus Polyacrylnitril oder aus mindestens 85 % Acrylnitril-Anteil enthaltenden Mischpolymerisaten des Acrylnitrils mit anderen Vinylverbindungen, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylacetat, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylalkohol, Acryl- und Methacrylsäureestern und -amiden, als Dicyanäthylen. Ebenso können Flocken, Fasern, Fäden, Bänder, Gewebe oder Gewirke aus sauer modifizierten synthetischen Materialien, insbesondere aus sauer modifizierten aromatischen Polyestern sowie sauer modifizierten Polyamidfasern hervorragend gefärbt werden. Sauer modifizierte aromatische Polyester sind beispielsweise Polykondensationsprodukte aus Sulfoterephthalsäure und Äthylenglykol, d. h. sulfonsäuregruppenhaltigen Polyäthylenglykolterephthalaten (Typ DACRON 64 der E. I. DuPont de Nemours and Company), wie sie in der belgischen Patentschrift 549 179 und der USA-Patentschrift 2 893 816 beschrieben sind.

Das Färben kann aus schwach saurer Flotte erfolgen, wobei man in das Färbebad zweckmäßigerweise bei 40 bis 60°C eingeht und dann bei Kochtemperatur färbt. Man kann auch unter Druck bei Temperaturen über 100°C färben. Desweiteren lassen sich die Farbstoffe Spinnlösungen zur Herstellung polyacrylnitrilhaltiger Fasern zusetzen oder auch auf die unverstreckte Faser aufbringen.

Die Färbungen der erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formeln (I) bis (IX) auf Materialien aus Polyacrylnitril oder sauer modifizierten Polyesterfasern oder Polyamidfasern zeichnen sich durch sehr gute Licht-, Naß-, Reib- und Sublimierechtigkeit und durch eine hohe Affinität zur Faser aus.

R

Die Farbstoffe können einzeln oder in Mischung angewendet werden. Sie sind gut zum Färben von Formkörpern aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils, aus Dicyanäthylens, sauer modifizierten aromatischen Polyestern oder sauer modifizierten synthetischen Superpolyamiden in Chlorkohlenwasserstoffen als Färbebad geeignet, wenn sie die Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen fördernde Substituenten, wie z. B. die tert.-Butylgruppe, tragen oder wenn das Anion An^- in den Formeln (I) und (III) bis (IX) das Anion einer einbasischen organischen Säure mit 4 - 30 Kohlenstoffatomen ist.

Derartige organische Säuren sind beispielsweise:

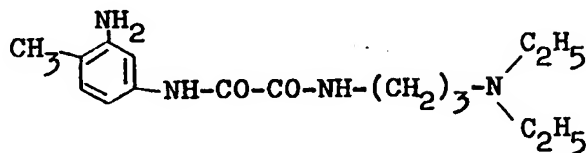
2-Äthylcapronsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Linolsäure, ein Gemisch aliphatischer Carbonsäuren mit 15 - 19 Kohlenstoffatomen (Versatic-Säure 1519), ein Gemisch aliphatischer Carbonsäuren mit 9 - 11 Kohlenstoffatomen (Versatic-Säure 911), Kokosfettsäurevorlauf, Tetradecansäure, Undecylensäure, Dimethylpropansäure, Dimethylessigsäure, Carbonsäuren, deren Kohlenstoffkette durch Heteroatome unterbrochen ist, wie Nonylphenoltetraäthylenglykolätherpropionsäure, Nonylphenoldiäthylenglykolätherpropionsäure, Dodecyltetraäthylenglykolätherpropionsäure, 3-(Nonyloxy)-propionsäure, 3-(Isotridecyloxy)-propionsäure, 3-(Isotridecyloxy)-diäthylenglykolätherpropionsäure, Ätherpropionsäure des Alkoholgemisches mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen, Nonylphenoxyessigsäure, aromatische Carbonsäuren, wie tert.-Butylbenzoesäure, cycloaliphatische Carbonsäuren, wie Hexahydrobenzoesäure, Cyclohexencarbonsäure, Abietinsäure und Sulfonsäuren, wie Tetrapropylbenzolsulfonsäure.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile.

19

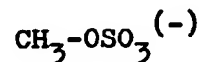
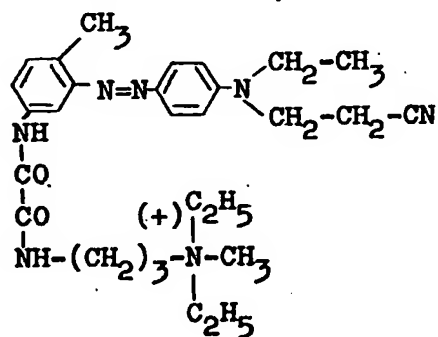
Beispiel 1

Die Lösung von 30,6 Teilen N-(γ -Diäthylamino-propyl)-N'-(3-amino-p-tolyl)-oxalsäurediamid



in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird bei 0-3°C mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 50 Teilen Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wird mit Amidosulfonsäure von einem geringen Überschuß an salpetriger Säure befreit und dann zu einer Lösung von 17,4 Teilen N-Aethyl-N-(β -cyanäthyl)-anilin in einer Mischung aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen konz. Salzsäure gegeben. Die Kupplung zum Monoazofarbstoff setzt sofort ein; sie wird durch allmähliche Zugabe von Natriumacetatlösung zu Ende geführt und der entstandene Farbstoff nach beendeter Kupplung nach Neutralisieren mit Ammoniaklösung abfiltriert. Man erhält 48 Teile eines roten Farbstoffpulvers.

24,5 Teile dieses Farbstoffes werden in 200 Teilen 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C erhitzt und anteilweise mit 6,3 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Es wird 2 Stunden bei 120°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 29,2 Teile eines mit orangeroter Farbe leicht wasserlöslichen Pulvers der Formel

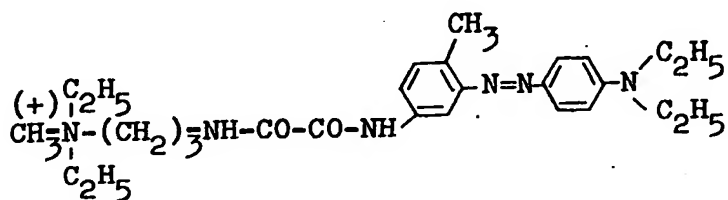
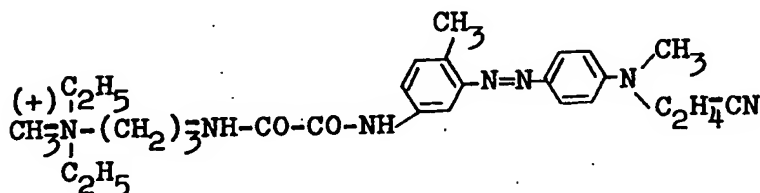
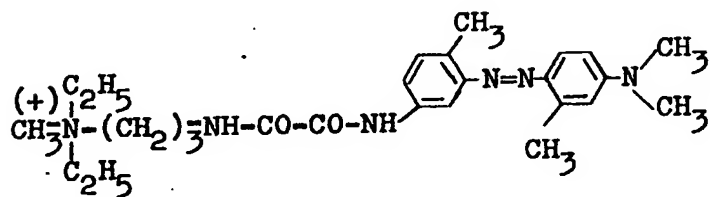
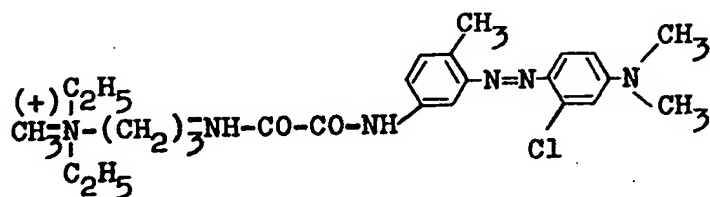
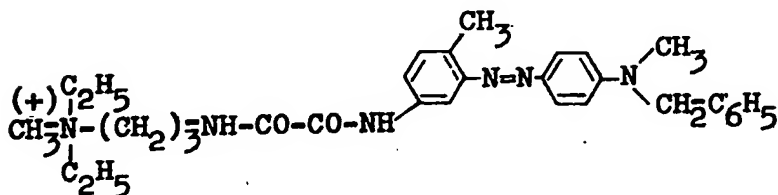
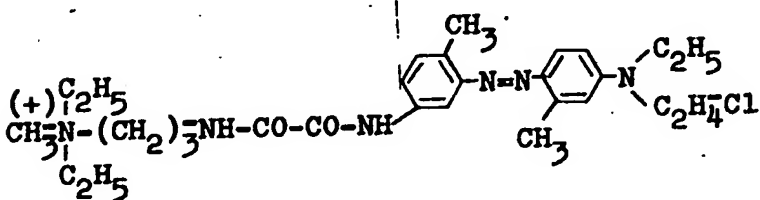


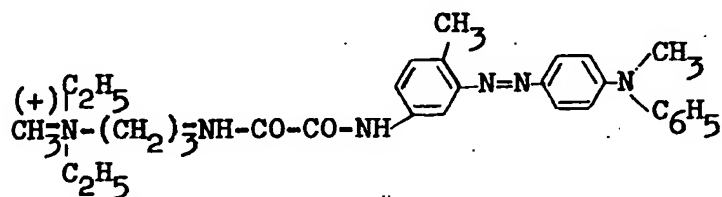
das textile Materialien aus Polyacrylnitril sowie sauer modifiziert in Polyamid und Polyester gelbstichig rot mit hervorragenden Licht- und Nahechtheiten färbt.

Das als Diazokomponente verwendete Oxalsäurediamid-Derivat wurde hergestellt durch Umsetzung von 3-Nitro-p-toluidin und Oxalsäurediäthylester zum Halbester-anilid, Aminolyse dieses Halbesters mit 1-Amino-3-diäthyl-aminopropan und anschließende katalytische Reduktion.

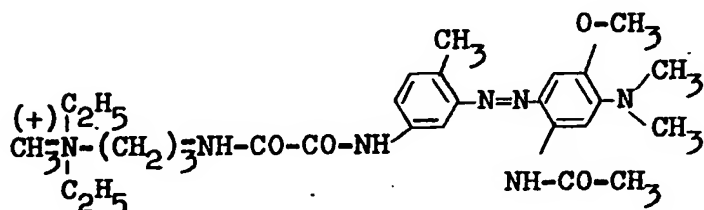
Bei Verwendung der in diesem Beispiel eingesetzten Diazokomponente erhält man mit anderen Kupplungskomponenten wie aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich weitere Farbstoffe, die Polyacrylnitril in den angegebenen Farbtönen färben:

2101999

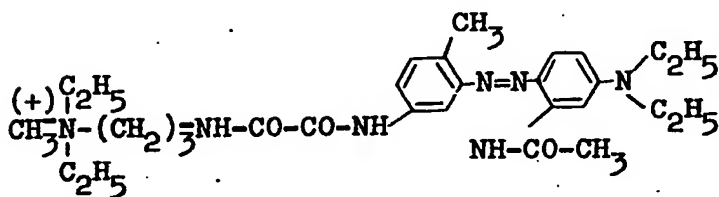

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
orange

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelbstichig
orange

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
orange

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelbstichig
orange

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelbstichig
orange

 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelbstichig
orange



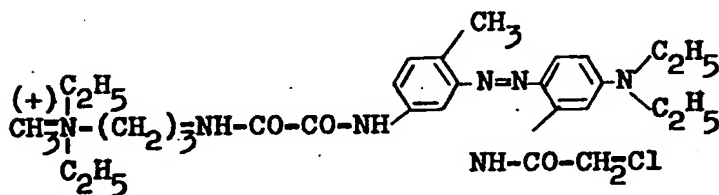
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 gelbstichig
 orange



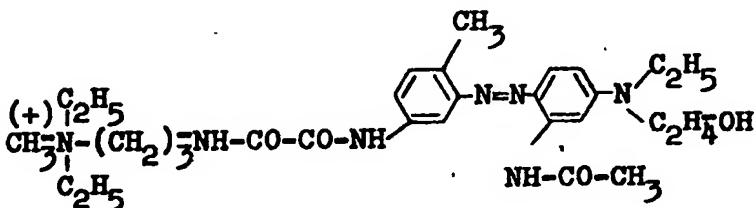
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 scharlach



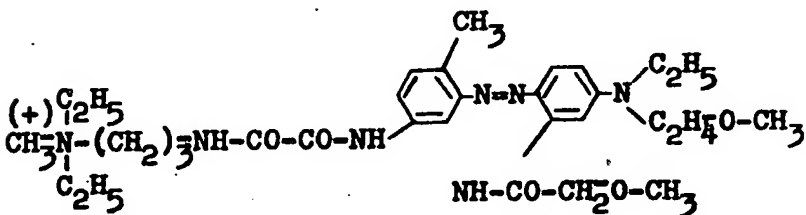
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 orange



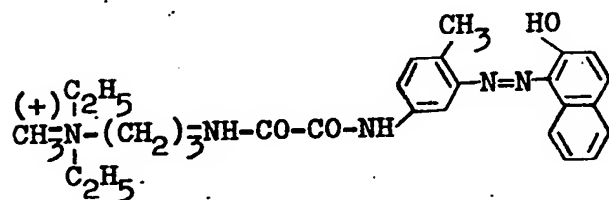
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 orange



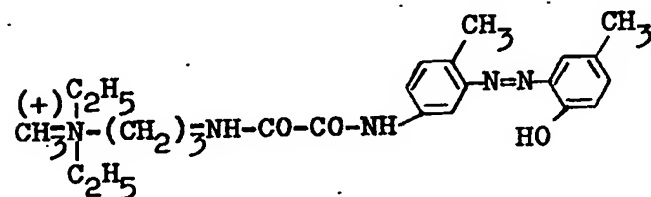
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 orange



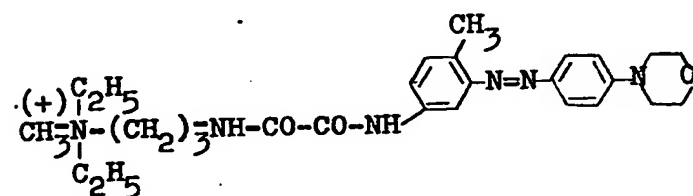
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
 orange



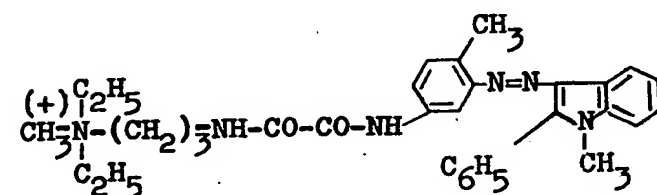
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
orange



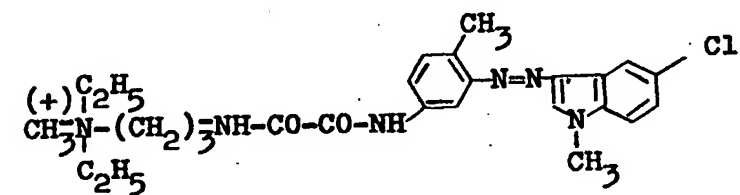
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
orange



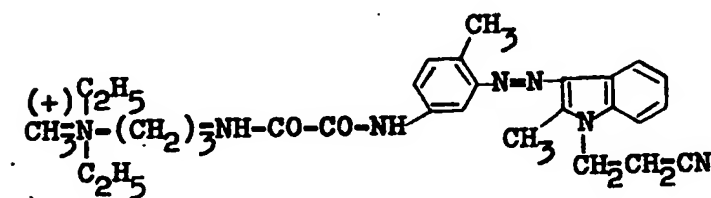
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelbstichig
orange



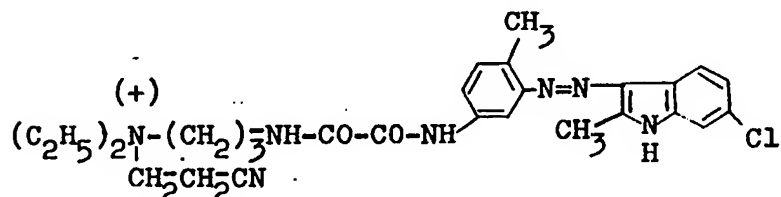
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
orange



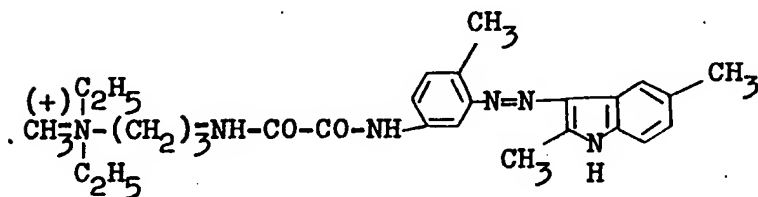
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelb



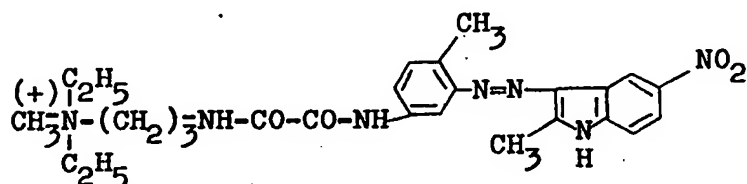
$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
gelb

Cl⁽⁻⁾

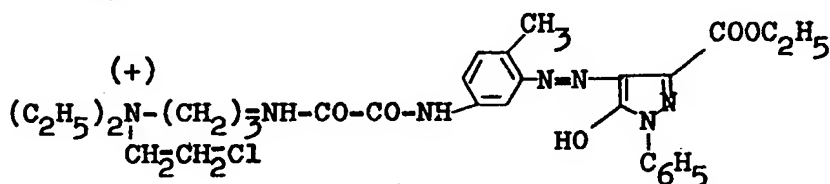
orange

 $CH_3OSO_3^{(-)}$

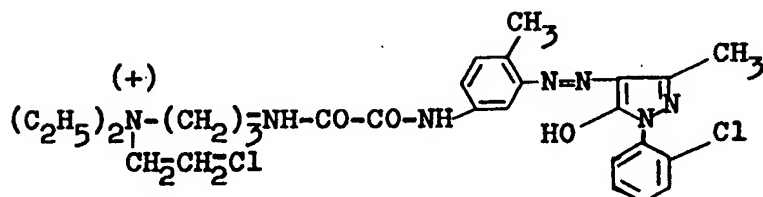
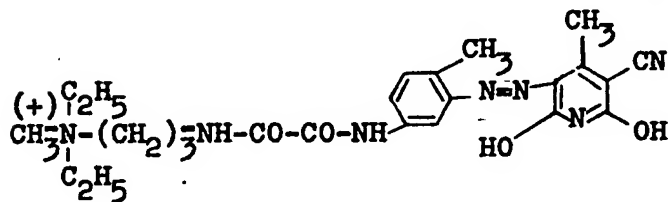
orange

 $CH_3OSO_3^{(-)}$

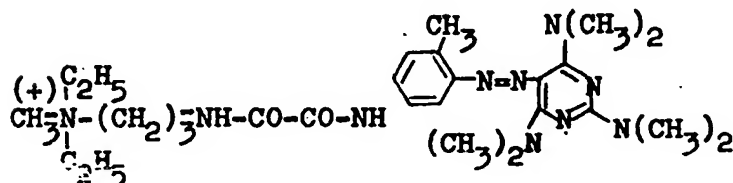
orange

Cl⁽⁻⁾

gelb

Cl⁽⁻⁾grünstichig
gelb $CH_3OSO_3^{(-)}$

orange

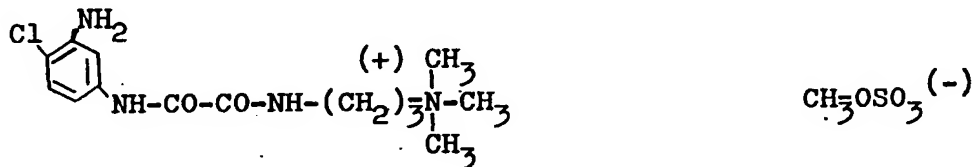
 $CH_3OSO_3^{(-)}$

orange

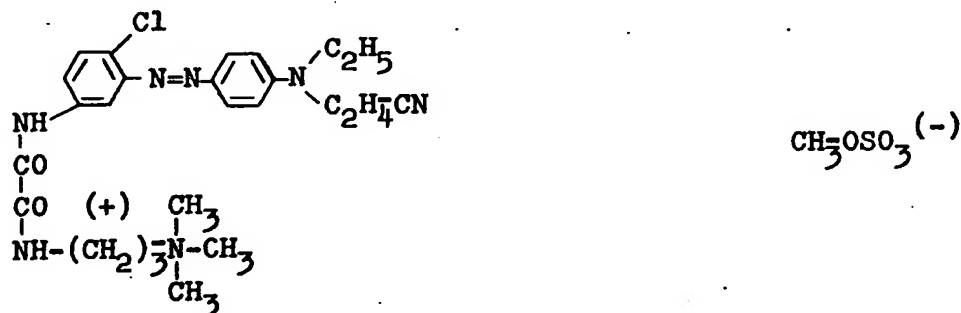
25

Beispiel 2

Eine Lösung von 42,5 Teilen $\text{N}-(\gamma-(\text{Trimethyl-ammonium})\text{-propyl})\text{-N}'-(3\text{-amino-4-chlorph nyl})\text{-oxalsäurediamid}$ 7-methosulfat

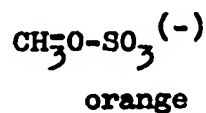
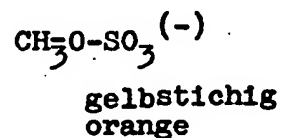
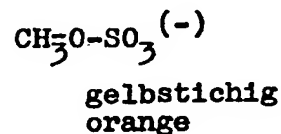
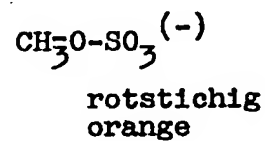
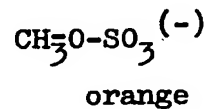
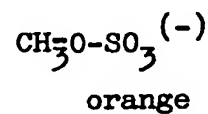


in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird bei 0 - 3°C mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 50 Teilen Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wird mit Amidosulfonsäure von einem geringen Überschuß an salpetriger Säure befreit und dann zu einer Lösung von 18,8 Teilen N-Äthyl-N-(β-cyanäthyl)-m-toluidin in einer Mischung aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen konz. Salzsäure gegeben. Die Kupplung zum Monoazofarbstoff setzt sofort ein. Sie wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung zu Ende geführt. Der Farbstoff wird durch Zugabe von 30 Teilen Kochsalz abgeschieden und abfiltriert. Der entstandene Farbstoff hat die Zusammensetzung



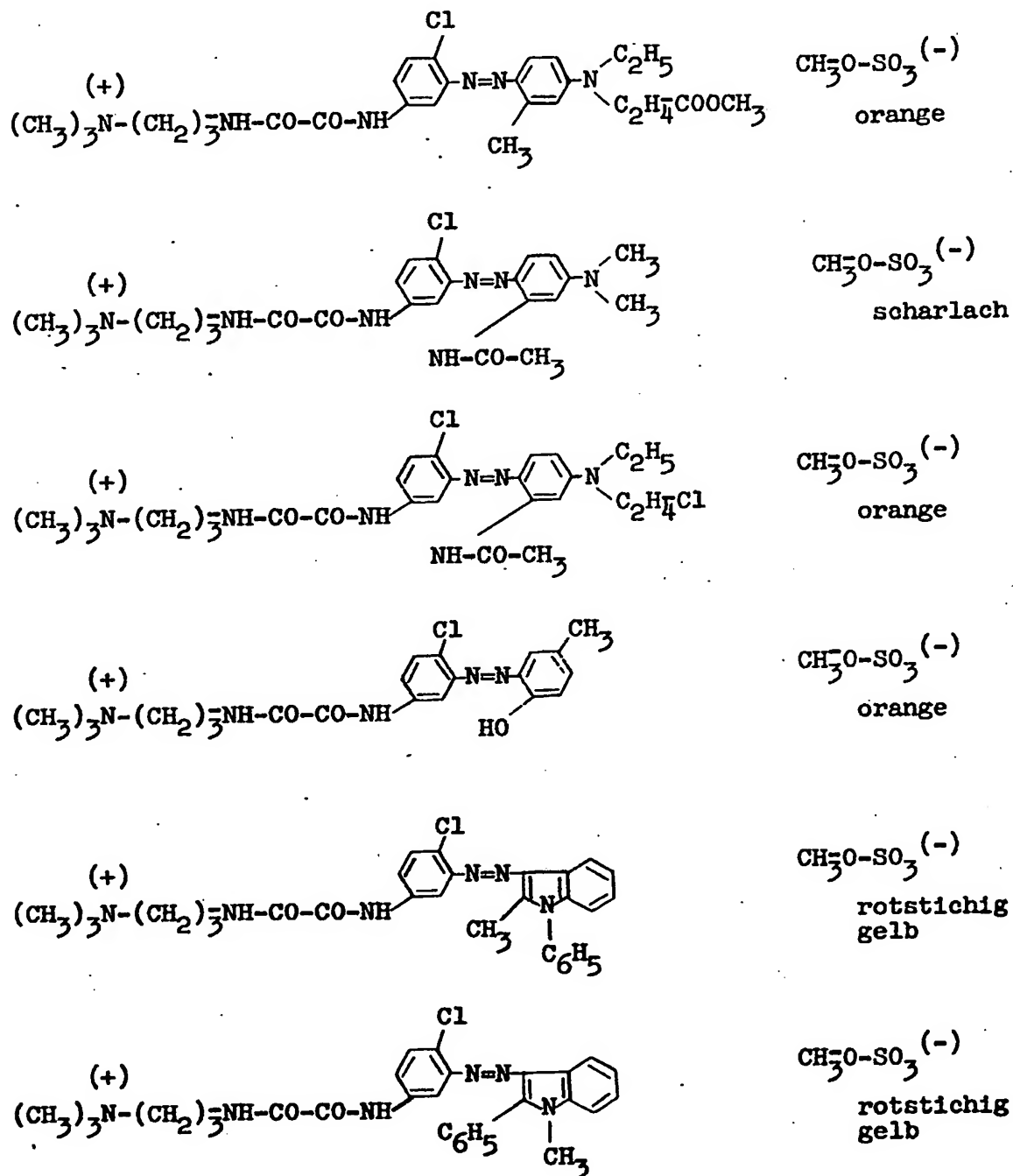
und färbt textile Gewebe aus Polyacrylnitril, sauer modifiziertem Polyamid und Polyester orangerot mit sehr guten Naßecktheiten und sehr guter Lichtechtheit.

Die Diazokomponente von Beispiel 2 ergibt unter Verwendung weiterer Kupplungskomponenten auf analoge Weise folgende Farbstoffe:



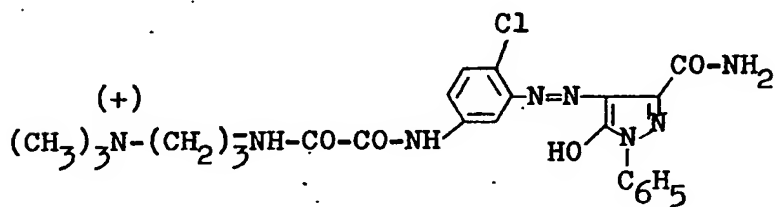
Farbstoff

77

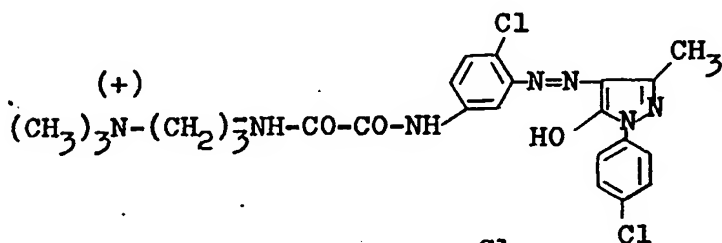
Farbton auf
Polyacrylnitril

Farbstoff

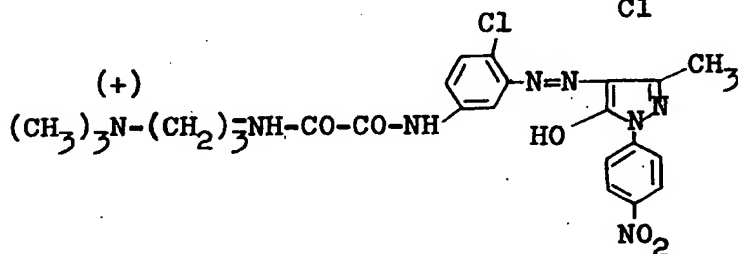
92

Farbton auf
Polyacrylnitril

$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^-$ (-)
rotstichig
gelb



$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^-$ (-)
grünstichig
gelb

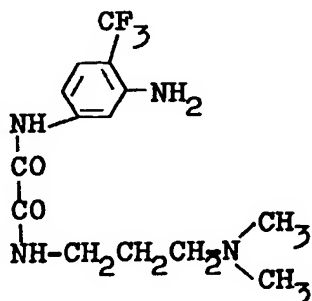


$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^-$ (-)
gelb

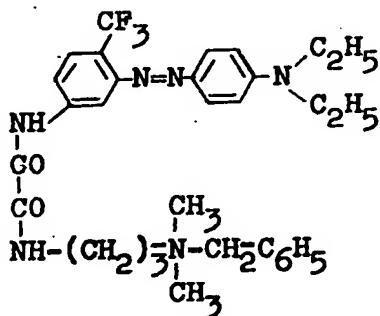
Beispiel 3

23

Di Lösung v n 33,6 Teilen N-(γ-Dimethylamino-propyl)-N'-(3-amino-4-trifluormethylphenyl)-oxalsäure-diamid



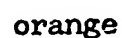
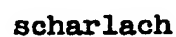
in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, diazotiert und auf 14,9 Teile Diäthylanilin gekuppelt. Nach Isolierung und Trocknung werden 24,6 Teile des Farbstoffes in 500 Teilen Äthanol und 7 Teilen Benzylchlorid 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen, Abfiltrieren und Trocknen erhält man 30 Teile eines orange-roten wasserlöslichen Azofarbstoffes der Formel

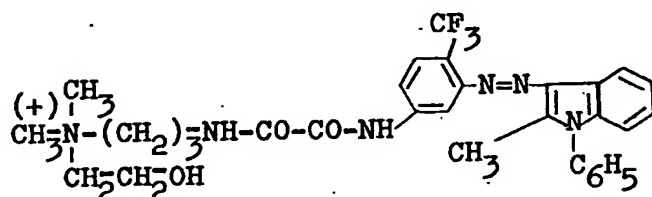


Cl(-)

der textile, kationisch färbbare Materialien aus Polyacrylnitril, Polyamid und Polyester in scharlach-roten Tönen mit hervorragenden Naßecktheiten und sehr guter Lichtechtheit färbt.

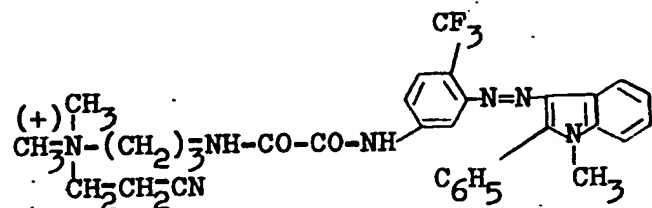
Auf analoge Weise erhält man mit dem Amin des Beispiels 3 unter Verwendung weiterer Kupplungskomponenten folgende Farbstoffe:





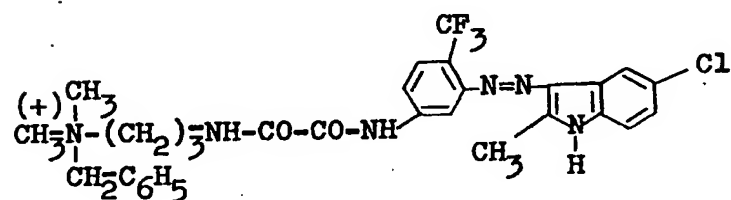
Cl(-)

goldgelb



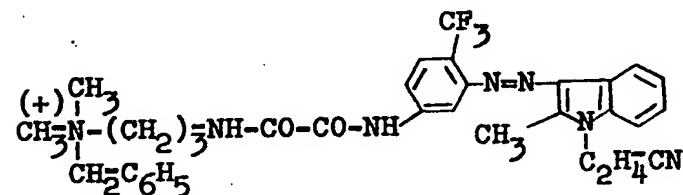
Cl(-)

goldgelb



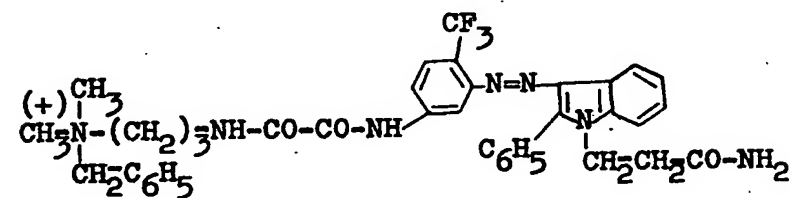
Cl(-)

gelb



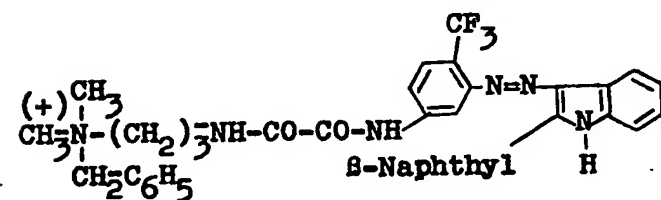
Cl(-)

gelb



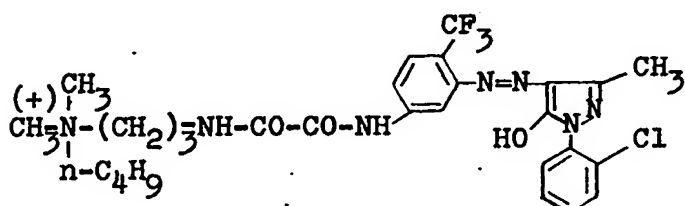
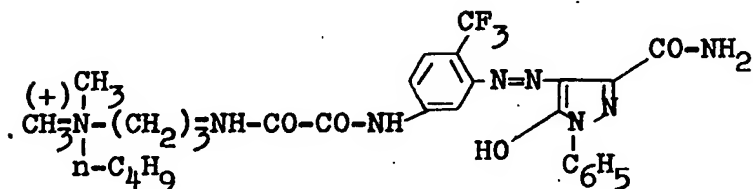
Cl(-)

goldgelb

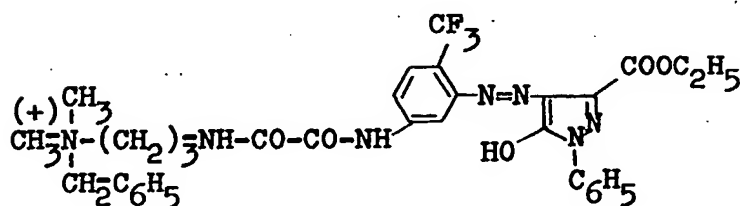


Cl(-)

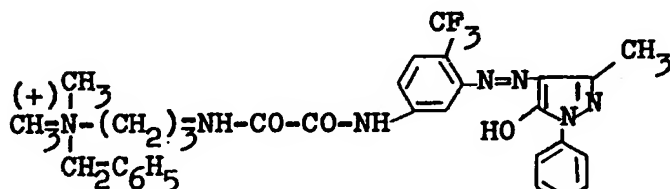
goldgelb

Br⁽⁻⁾grünstichig
gelbBr⁽⁻⁾

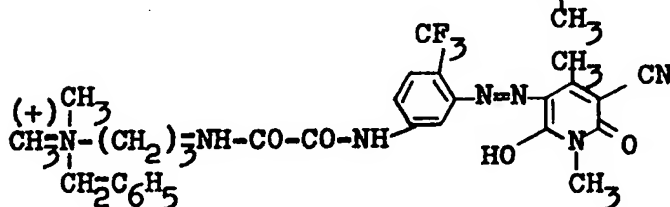
goldgelb

Br⁽⁻⁾

gelb

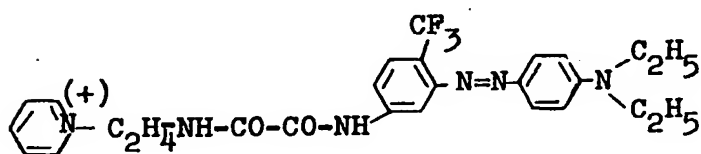
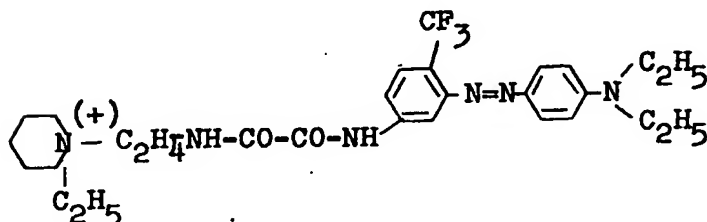
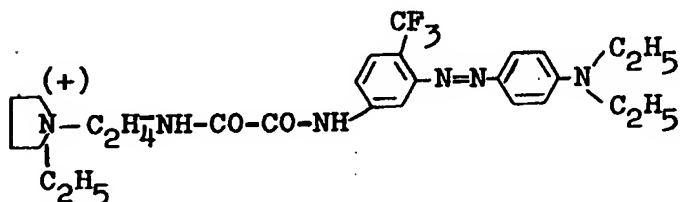
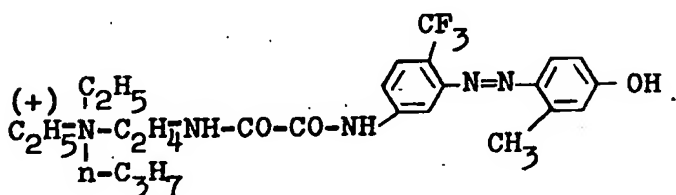
Br⁽⁻⁾

gelb

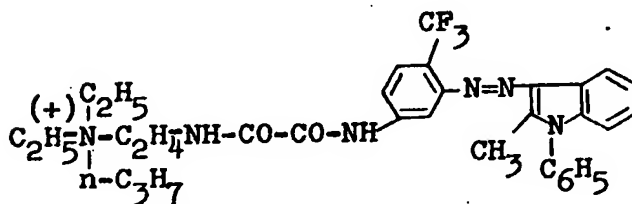
Br⁽⁻⁾

scharlach

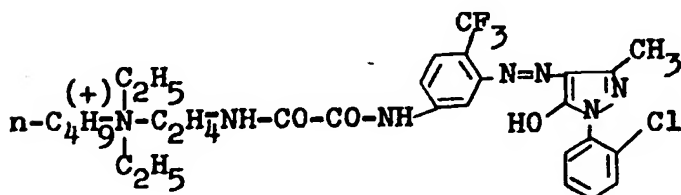
Auf eine den Beispielen 1 bis 3 analogen Weise erhält man folgende, sich vom N'-(3-Aminophenyl)-oxalsäurediamid ableitende Farbstoffe:

Cl⁽⁻⁾gelbstichig
rotCl⁽⁻⁾gelbstichig
rotCl⁽⁻⁾gelbstichig
rotCl⁽⁻⁾

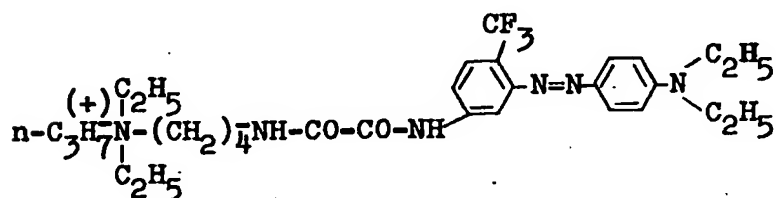
orange

Cl⁽⁻⁾

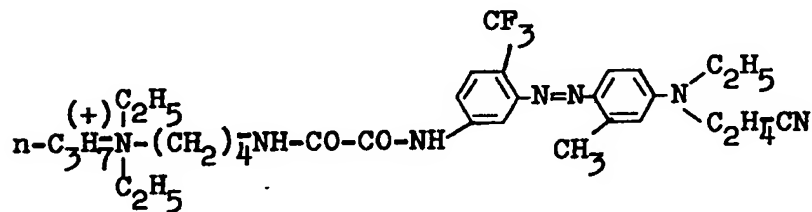
gelb

Cl⁽⁻⁾

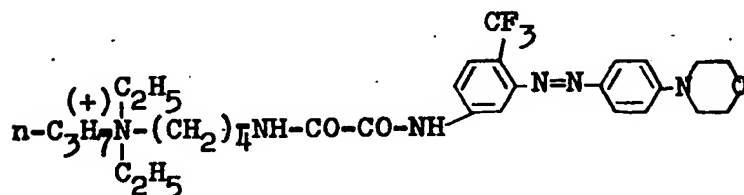
gelb



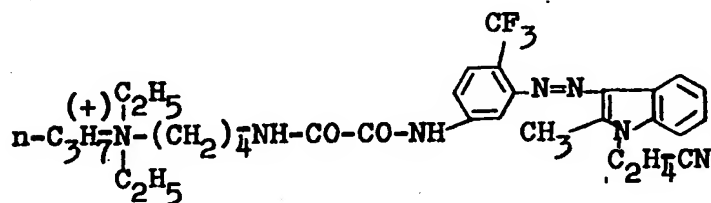
Cl(-)

gelbstichig
rot

Cl(-)

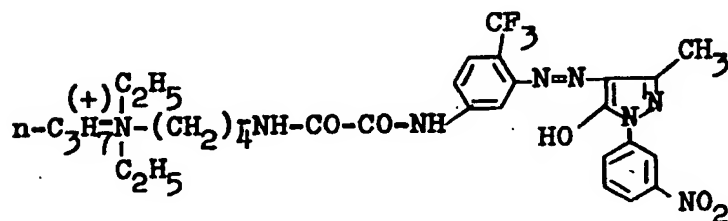
gelbstichig
rot

Cl(-)

gelbstichig
rot

Cl(-)

gelb



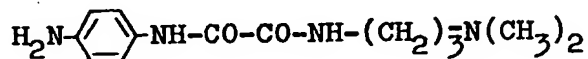
Cl(-)

rotstichig
gelb

Beispiel 4

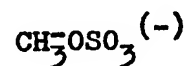
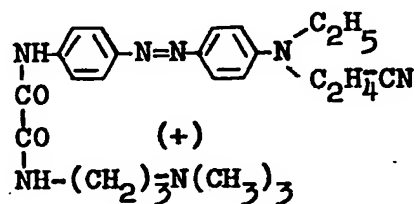
35

Eine Lösung von 26,4 Teilen N-(γ -Dimethylamino-propyl)-N'-(4-aminophenyl)-oxalsäure-diamid



in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird bei 0-3°C mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 50 Teilen Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wird mit Amidosulfonsäure von einem geringen Überschuß an salpetriger Säure befreit und dann zu einer Lösung von 17,4 Teilen N-Äthyl-N-(β -cyanäthyl)-anilin in einer Mischung aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen konz. Salzsäure gegeben. Die Kupplung zum Monoazofarbstoff setzt sofort ein; sie wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung zu Ende geführt und der entstandene Farbstoff nach beendeter Kupplung nach Neutralisieren mit Ammoniaklösung abfiltriert. Man erhält 43 Teile eines roten Farbstoffpulvers.

22,5 Teile dieses Farbstoffs werden in 200 Teilen 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C erhitzt und anteilweise mit 6,3 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Es wird 2 Stunden bei 120°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 29,2 Teile eines mit orangeroter Farbe leicht wasserlöslichen Pulvers der Formel

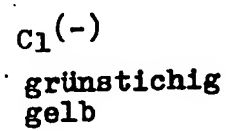
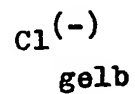


das textile Materialien aus Polyacrylnitril sowie sauer modifiziertem Polyamid und Polyester gelbstichig rot mit hervorragenden Naßeichtheiten und sehr guter Lichtechtheit färbt.

Mit der Diazokomponente des Beispiels 4 erhält man unter Verwendung weiterer Kupplungskomponenten auf analoge Weise folgende Farbstoffe:

2101999

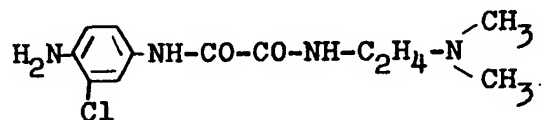
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})$
 Cl(-)
 orange
- (+)
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$
 Br(-)
 orange
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})$
 Cl(-)
 orange
- (+)
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
 Br(-)
 scharlach
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$
 Cl(-)
 scharlach
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$
 Cl(-)
 orange
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$
 Cl(-)
 orange
- (+)
 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$
 Cl(-)
 gelb



Beispiel 5

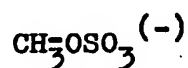
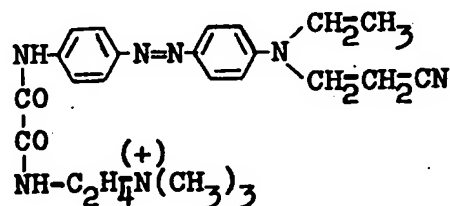
38

Eine Lösung von 28,4 Teilen N-(β -Dimethylaminoäthyl)-N'-(3-chlor-4-aminophenyl)-oxalsäurediamid



in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird bei 0-3°C mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 50 Teilen Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wird mit Amidosulfonsäure von einem geringen Überschuß an salpetriger Säure befreit und dann zu einer Lösung von 17,4 Teilen N-Äthyl-N-(β -cyanäthyl)-anilin in einer Mischung aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen konz. Salzsäure gegeben. Die Kupplung zum Monoazofarbstoff setzt sofort ein; sie wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung zu Ende geführt und der entstandene Farbstoff nach beendeter Kupplung nach Neutralisieren mit Ammoniaklösung abfiltriert. Man erhält 43 Teile eines roten Farbstoffpulvers.

26,4 Teile dieses Farbstoffs werden in 200 Teilen 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C erhitzt und anteilweise mit 6,3 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Es wird 2 Stunden bei 120°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 28,2 Teile eines mit orangeroter Farbe leicht wasserlöslichen Pulvers der Formel

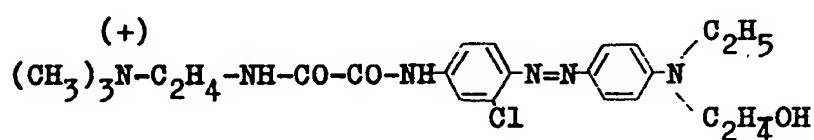


das textile Materialien aus Polyacrylnitril sowie sauer modifiziertem Polyamid und Polyester gelbstichig rot mit hervorragenden Naßecktheiten und sehr guter Lichtechtheit färbt.

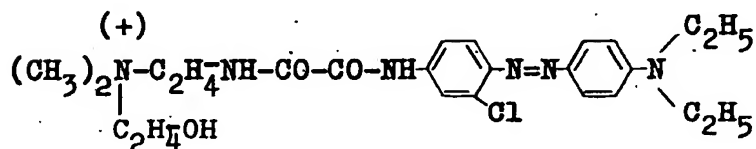
Das in diesem Beispiel 1 als Diazokomponente verwendete Oxalsäurediamid-Derivat wurde erhalten durch Umsetzung von 3-Chlor-(4)-nitroanilin und Oxalsäurediäthylester zum Halbester-anilid, Aminolyse dieses Halbesters mit N,N-Dimethyläthyldiamin und anschließende katalytische Reduktion zu N-(β -Dimethylamino-äthyl)-N'-(3-chlor-aminophenyl)-oxalsäurediamid.

In gleicher Weise lassen sich andere substituierte Oxalsäurediamide herstellen, wenn man an Stelle von N,N-Dimethyläthyldiamin zur Aminolyse des Halbesters die entsprechenden N,N-Dialkylbutylen-diamine-1,4, N,N-Dialkylpentylen-diamine-1,5 bzw. N,N-Dialkylhexylen-diamine-1,6 oder die entsprechenden cyclischen Amine wie 1-Piperidino-4-amino-butan oder 1-Morpholino-4-amino-butan einsetzt.

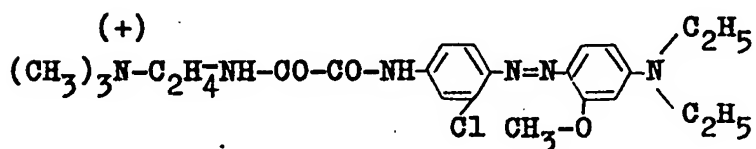
Mit den oben genannten Diamiden lassen sich wie in Beispiel 5 angegeben mit weiteren Kupplungskomponenten folgende Farbstoffe herstellen:



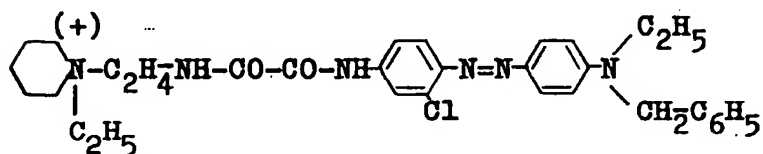
Cl⁽⁻⁾
orange



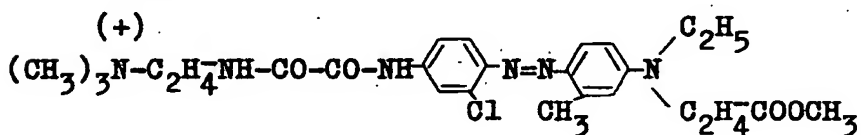
Cl⁽⁻⁾
orange



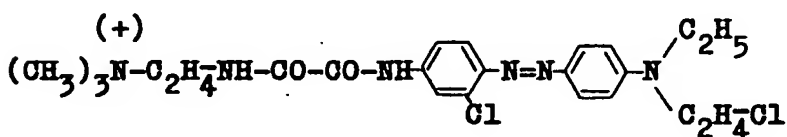
Cl⁽⁻⁾
rotstichig
orange



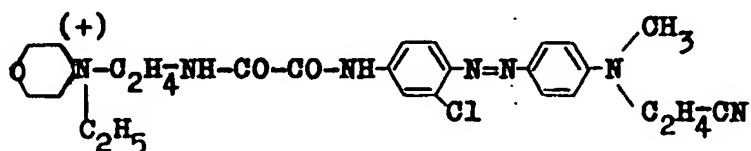
Cl⁽⁻⁾
orange



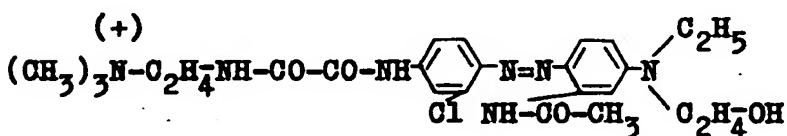
CH₃COO⁽⁻⁾
gelbstichig
orange



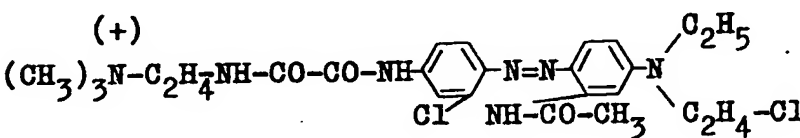
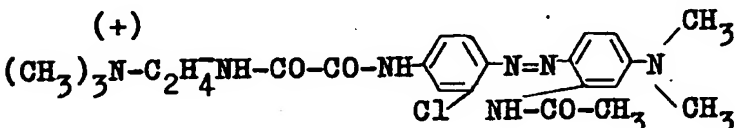
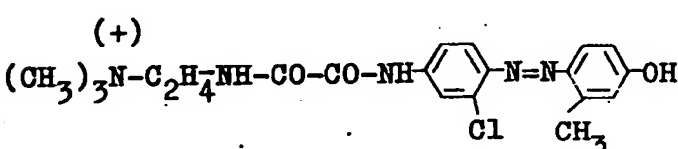
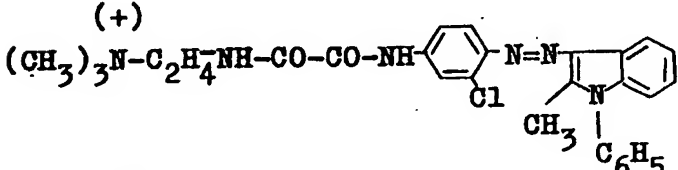
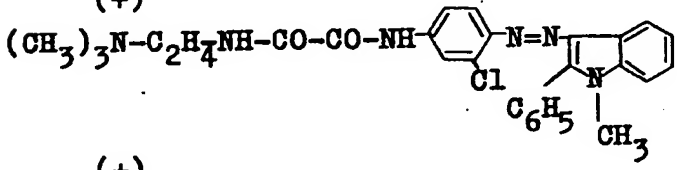
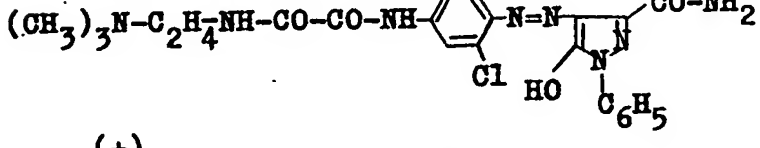
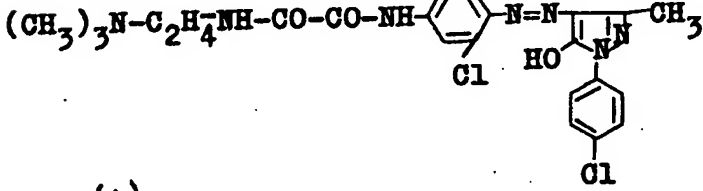
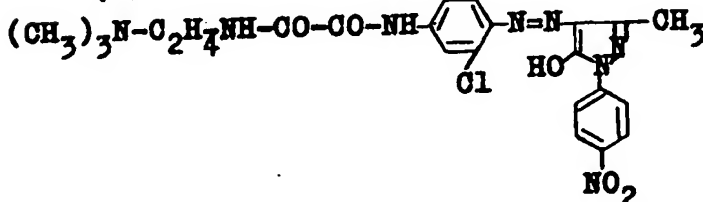
CH₃COO⁽⁻⁾
gelbstichig
orange

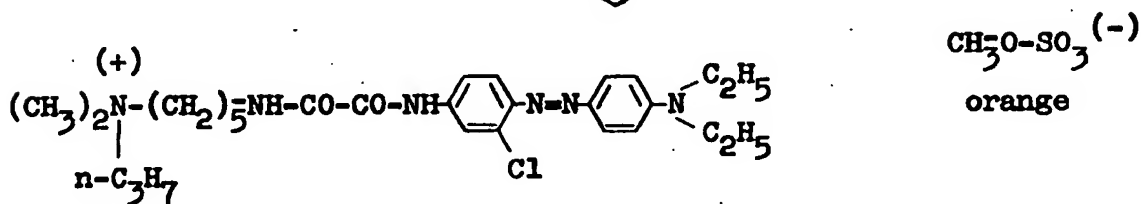
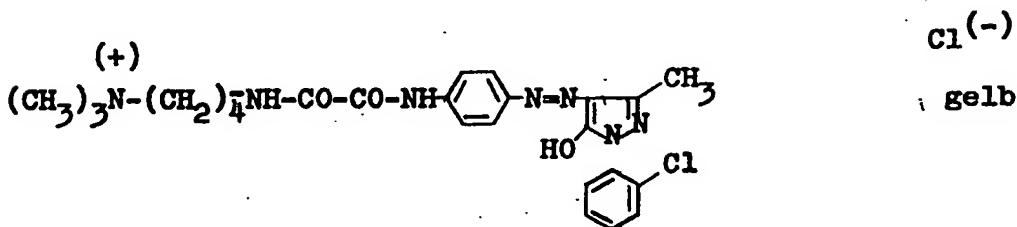
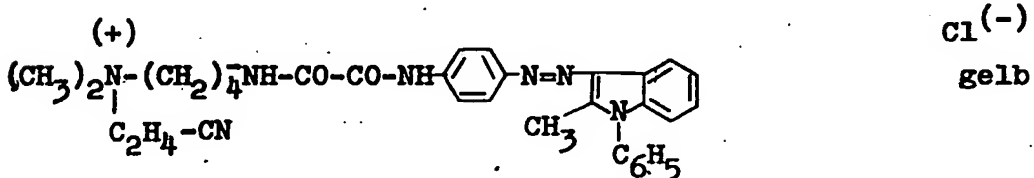
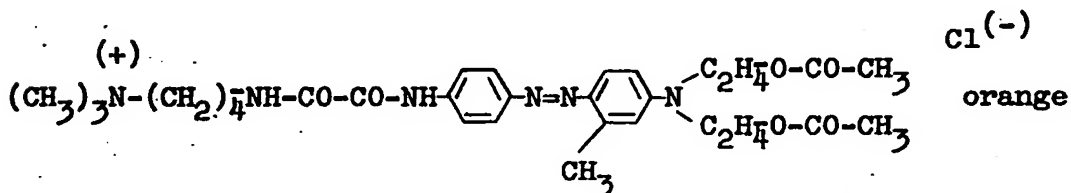
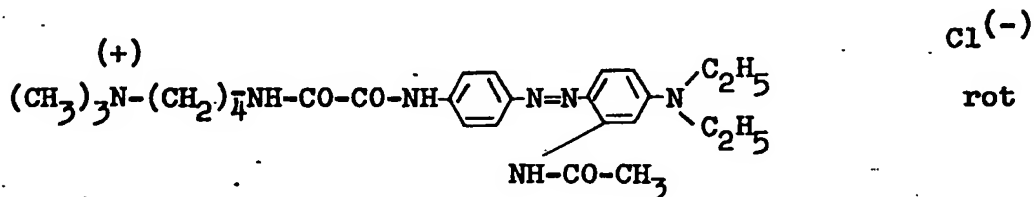
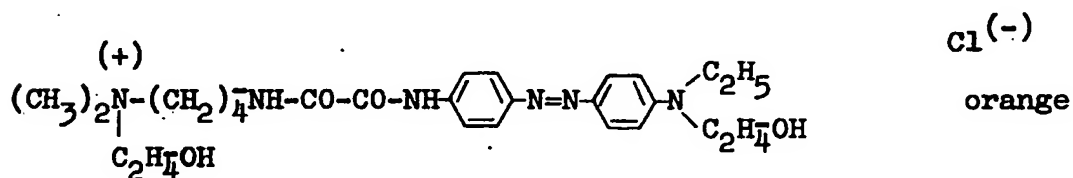


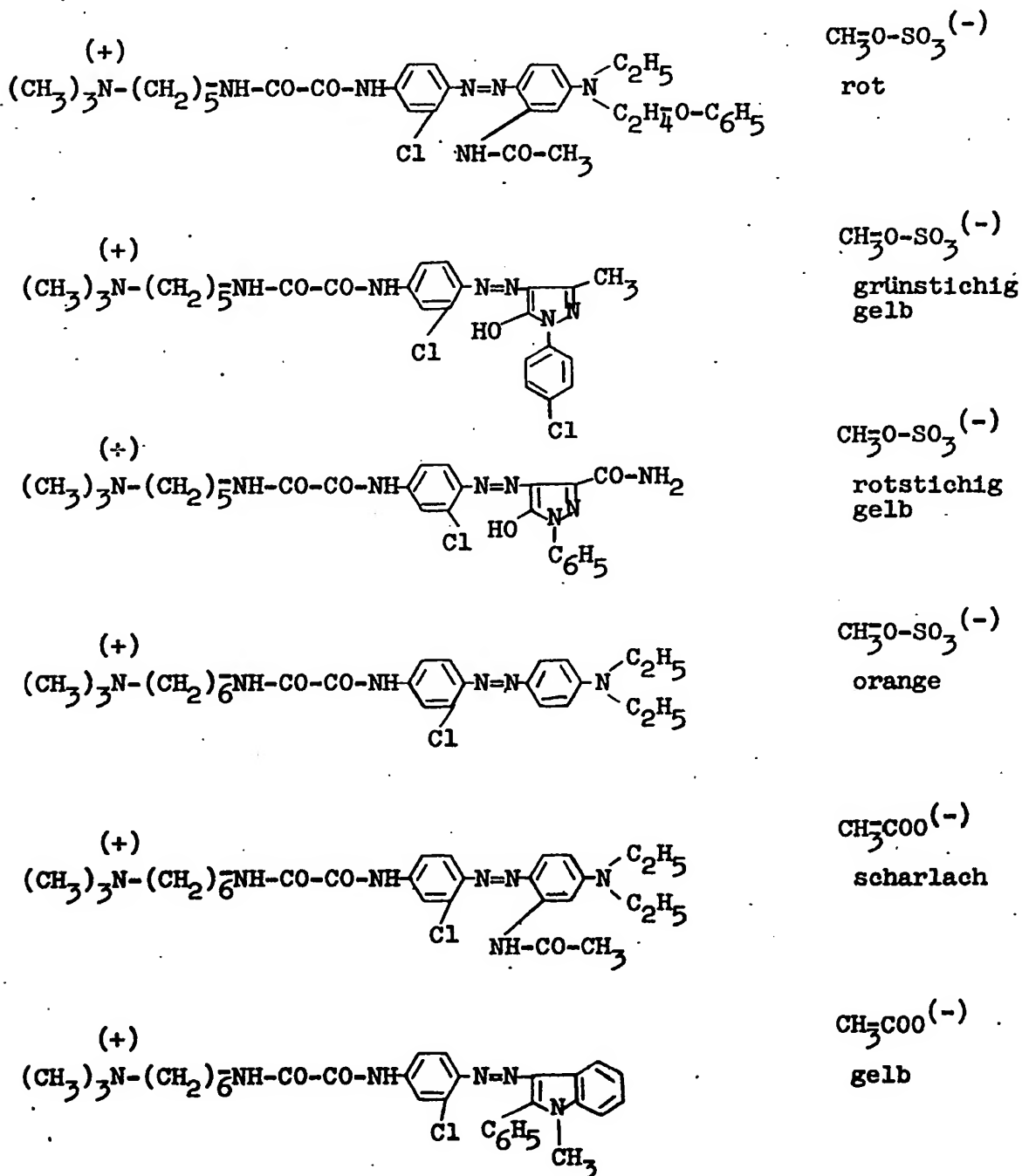
Cl⁽⁻⁾
gelbstichig
orange

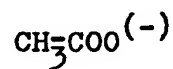
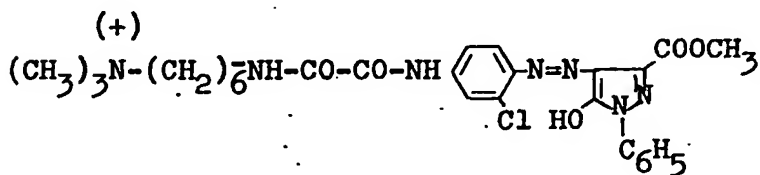


Cl⁽⁻⁾
rot

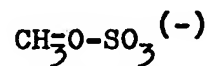
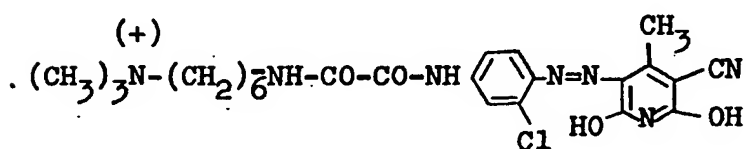
(+)		Cl(-) rot
(+)		Cl(-) scharlach
(+)		Cl(-) orange
(+)		Cl(-) rotstichig gelb
(+)		Cl(-) rotstichig gelb
(+)		Cl(-) rotstichig gelb
(+)		Cl(-) grünstichig gelb
(+)		Cl(-) gelb



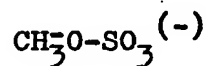
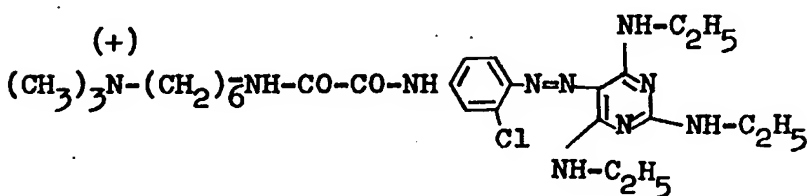




gelb



scharlach

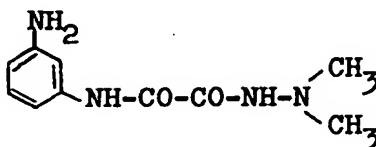


scharlach

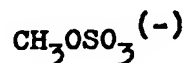
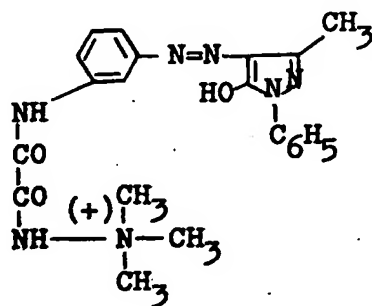
Beispiel 6

45

Die Lösung von 22,2 Teilen N-Dimethylamino-N'-(3-aminophenyl)-oxalsäure diamid



in einem Gemisch aus 150 Teilen Wasser und 30 Teilen konz. Salzsäure wird bei 0-3°C mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 50 Teilen Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wird mit Amidosulfonsäure von einem geringen Überschuß an salpetriger Säure befreit und dann zu einer Lösung von 17,4 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in einer Mischung von 100 Teilen Wasser, 10 Teilen einer 40%igen Natronlauge und 8,4 Teilen Natriumhydrogencarbonat gegeben. Die Kupplung zum Monoazofarbstoff setzt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Nach dem Abfiltrieren erhält man 39 Teile eines gelben Farbstoffpulvers. 20,4 Teile dieses Farbstoffs werden in 200 Teilen 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C erhitzt und anteilweise mit 6,3 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Es wird 2 Stunden bei 150°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 26 Teile eines mit gelber Farbe leicht wasserlöslichen Pulvers der Formel



das kationisch färbbare Materialien aus Polyacrylnitril, Polyamid und Polyester gelb mit sehr guter Licht- und Naßechtheit färbt.

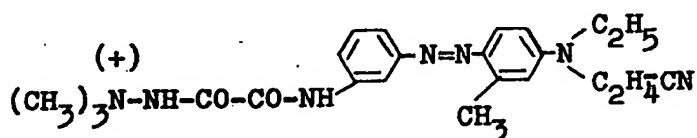
Das in diesem Beispiel als Diazokomponente verwendete Oxalsäureamid-hydrazid wurde erhalten durch Umsetzung von m-Nitroanilin mit Oxalsäure diäthyl ester, Hydrazin lys mit N,N-Dimethylhydrazin

46

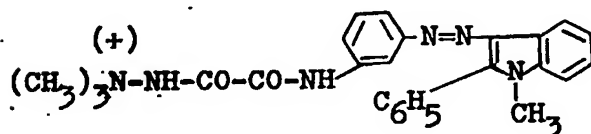
und anschli Sender katalytischer Reduktion zu N-Dimethylamino-N'-(3-aminophenyl)-oxalsäurediamid.

Auf analoge Weise erhält man folgende Farbstoffe:

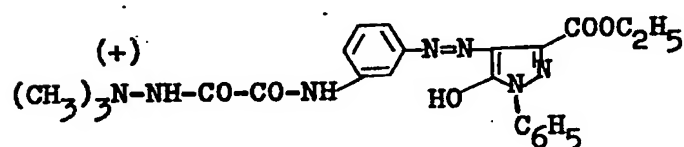
Farbstoff	Farbton auf Polyacrylnitril
$ \begin{array}{c} (+) \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{N-NH-CO-CO-NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^{(-)}$ orange
$ \begin{array}{c} (+) \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{N-NH-CO-CO-NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_3\text{(Cl)-N(CH}_3\text{)}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^{(-)}$ gelbstichig orange
$ \begin{array}{c} (+) \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{N-NH-CO-CO-NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---N(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^{(-)}$ gelbstichig orange
$ \begin{array}{c} (+) \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{N-NH-CO-CO-NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_3\text{(OCH}_3\text{)(NHCOCH}_3\text{)-N(CH}_3\text{)}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3\text{O-SO}_3^{(-)}$ scharlach
$ \begin{array}{c} (+) \\ \text{CH}_3\text{N(CH}_3\text{)-NH-CO-CO-NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---N=N---C}_6\text{H}_4\text{---N(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)}_2 \end{array} $	$\text{Cl}^{(-)}$ gelbstichig orange



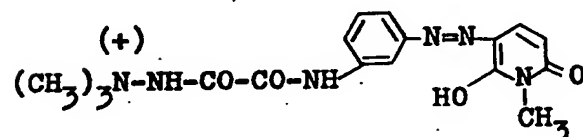
$\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$
gelb



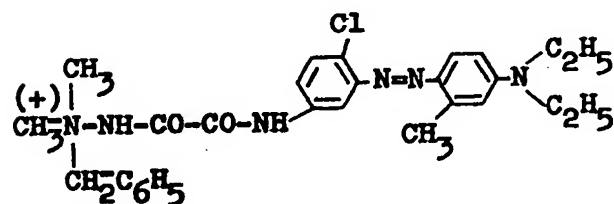
$\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$
rotstichig
gelb



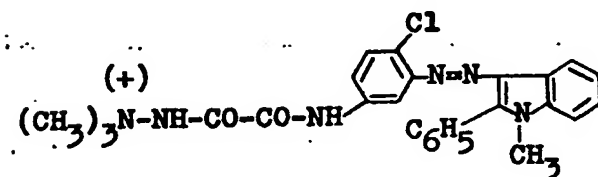
$\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$
gelb



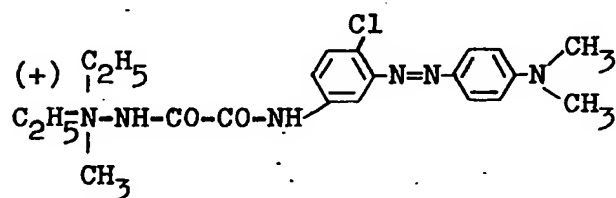
$\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$
scharlach



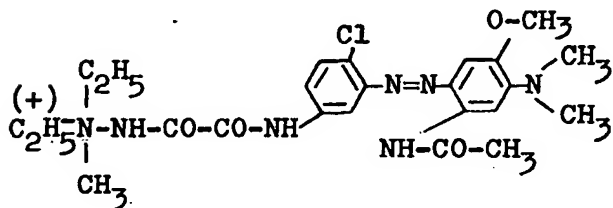
$\text{Cl}^{(-)}$
rotstichig
gelb



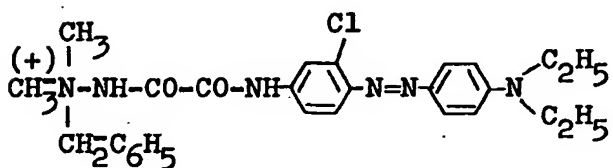
$\text{CH}_3\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$
gelb



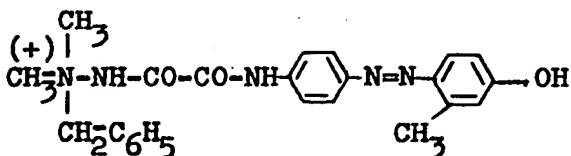
$1/2 \text{ SO}_4^{(-)}$
rotstichig
gelb



$1/2 \text{ SO}_4^{(-)}$
scharlach



$\text{Br}^{(-)}$
rotstichig
gelb



$\text{Br}^{(-)}$
orange

Beispiel 7

43

Färbeverfahren für Polyacrylnitril und sauer modifizierte Polyamidfasern (Typ Dye I):

0,1 Teil des nach Beispiel 1 dargestellten Farbstoffes wird mit ca. 2 Teilen Wasser, evtl. unter Zusatz von wenig Essigsäure, angeteigt und mit 50 Teilen heißem Wasser gelöst. Die Färbeflotte erhält noch einen Zusatz von 0,5-2 g Avolan IS (Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd) und wird mit kaltem Wasser auf 500 Teile aufgefüllt. Der pH-Wert der Färbeflotte wird mit Essigsäure oder Natriumacetat auf 4,5-5 eingestellt. In dieser Färbeflotte werden 10 g Stückware aus Polyacrylnitrilfasern oder sauer modifizierten Polyamidfasern ständig in Bewegung gehalten, während man in 30 Min. die Temperatur auf 100°C erhöht. Bei Kochtemperatur färbt man 60 Minuten, spült das Material mit kaltem Wasser und trocknet es anschliessend bei 60-70°.

Für das Färben von sauer modifizierten Polyglykolterephthalatfasern (Typ Dacron 64) erfolgt zur Färbeflotte noch ein Zusatz eines Carriers, z.B. 1-3 Teile eines aromatischen Oxycarbonsäureesters oder Diphenyl.

Beispiel 8Druckverfahren

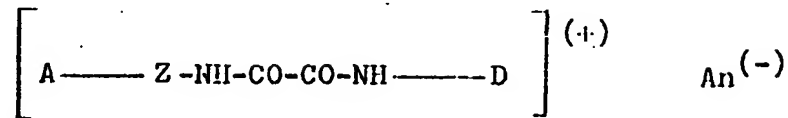
Eine Gewebe aus Polyacrylnitril wird mit einer Druckpaste bedruckt, die in folgender Weise hergestellt wurde:

30 Gewichtsteile des Farbstoffes der Formel des Beispiels 1, 50 Gewichtsteile Thiodiäthylenglykol, 30 Gewichtsteile Cyclohexanol und 30 Gewichtsteile 30%ige Essigsäure werden mit 330 Gewichtsteilen heißem Wasser übergossen und die erhaltene Lösung zu 500 Gewichtsteilen Kristallgummi (Gummiarabicum als Verdickungsmittel) gegeben. Schließlich werden noch 30 Gewichtsteile Zinknitratlösung zugesetzt. Der erhaltene Druck wird getrocknet, 30 Minuten gedämpft und anschließend gespült. Man erhält einen gelbstichig roten Druck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Patentanspruch :

SO

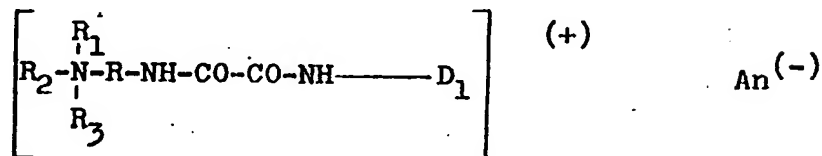
1. Kationisch Farbstoffe der allgem in n Formel



worin

- A eine quaternäre Ammoniumgruppe,
 D den Rest eines Farbstoffs,
 Z eine direkte Bindung oder ein Brückenglied und
 An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten.

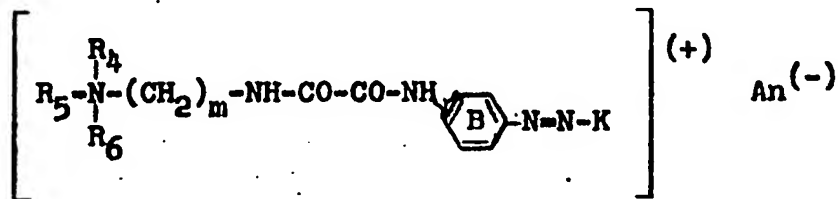
2. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

- D₁ den Rest eines Azofarbstoffs,
 R eine direkte Bindung oder einen Alkylrest,
 R₁ einen Alkyl-, Aryl- oder Aminorest,
 R₂ einen Alkylrest,
 R₃ einen Alkylrest oder
 R₂ und R₃ zusammen mit N einen Heterocyclus oder
 R₁, R₂ und R₃ zusammen mit N einen Pyridiniumrest und
 An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, hetero-
 cyclischen und Amino-Reste substituiert sein können.

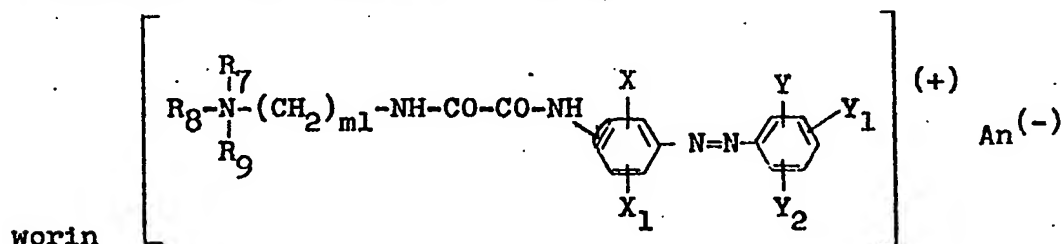
3. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

- K den Rest einer Kupplungskomponenten der Anilin-, Phenol-, Naphthol-, Indol-, Pyrazol-, Pyridin- oder Pyrimidinreihe
- R₄ einen C₁ bis C₄-Alkyl-, Benzyl- oder Aminorest,
- R₅ einen C₁ bis C₄-Alkylrest,
- R₆ einen C₁ bis C₄-Alkylrest oder sechsgliedrigen Heterocyclus oder
- R₅ und R₆ zusammen mit N einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus,
- m die Zahlen 0 oder 2 bis 6 und
- An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amino-Reste und der Ring B substituiert sein können.

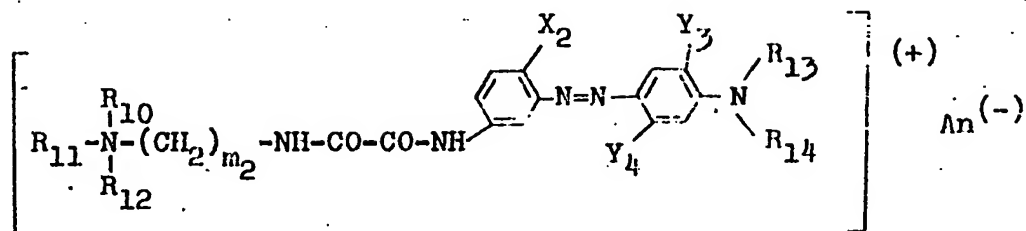
4. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

- R₇ einen C₁ bis C₄-Alkyl- oder Benzylrest,
- R₈ einen C₁ bis C₄-Alkylrest,
- R₉ einen C₁ bis C₄-Alkylrest,
- X Wasserstoff, einen C₁ bis C₄-Alkylrest, Halogen, Nitro oder Cyan,
- X₁ Wasserstoff oder Halogen,
- Y Hydroxyl, einen C₁ bis C₄-Dialkylamino-, C₁ bis C₄-Arylphenylamino-, C₁ bis C₄-Alkylbenzylamino-, Pyrrolidino-, Morpholino- oder Piperidinorest,
- Y₁ Wasserstoff, Halogen, einen C₁ bis C₄-Alkyl-, C₁ bis C₃-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminorest,
- Y₂ Wasserstoff oder einen C₁ bis C₄-Alkoxyrest oder
- Y₁ und Y₂ zusammen mit dem Phenylring einen Naphthylrest,
- m₁ die Zahlen 0, 2 oder 3 und
- An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Phenyl- und heterocyclischen Reste substituiert sein können.

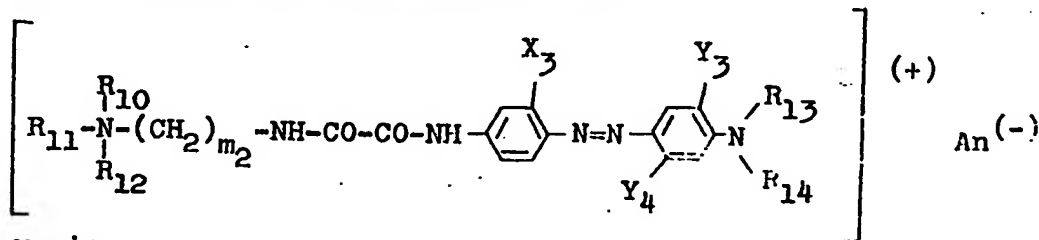
5. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

- R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl,
 R_{11} Methyl oder Äthyl,
 R_{12} Methyl oder Äthyl,
 R_{13} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 R_{14} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 X_2 Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Chlor,
 Y_3 Wasserstoff oder Methoxy,
 Y_4 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Acetylamino,
 m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
 $An(-)$ ein Anion bedeuten

6. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel

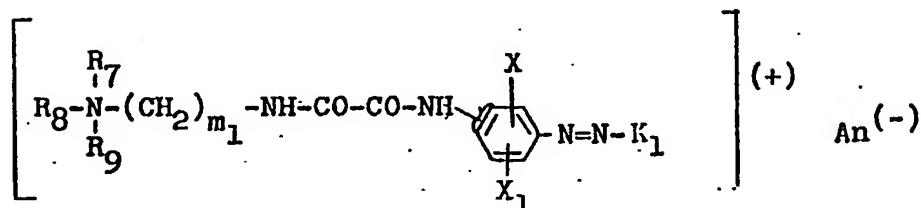


worin

- R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl,
 R_{11} Methyl oder Äthyl,
 R_{12} Methyl oder Äthyl,
 R_{13} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 R_{14} Methyl oder durch Hydroxyl, Methoxycarbonyl, Chlor oder Cyan substituiertes Äthyl,
 X_3 Wasserstoff oder Chlor

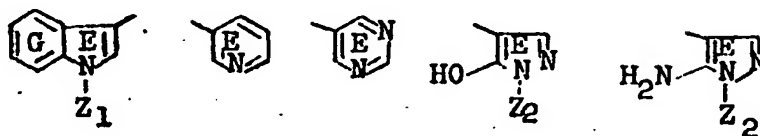
- Y_3 Wasserstoff oder Methoxy,
 Y_4 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Acetylamino,
 m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
 $An(-)$ ein Anion bedeuten.

7. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

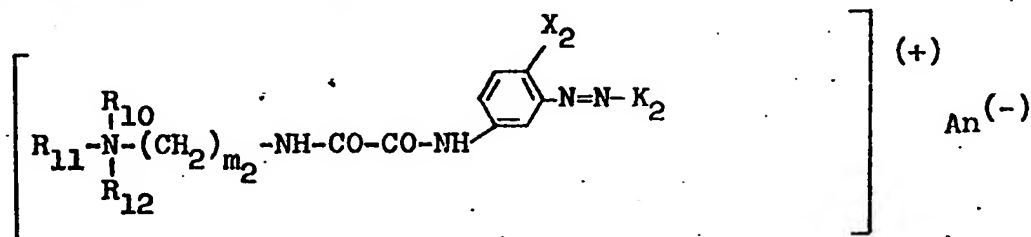
- R_7 einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Benzylrest,
 R_8 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 R_9 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,
 X Wasserstoff, einen C_1 bis C_4 -Alkylrest, Halogen, Nitro
 oder Cyan,
 X_1 Wasserstoff oder Halogen,
 K_1 Reste der Formeln



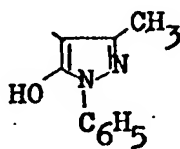
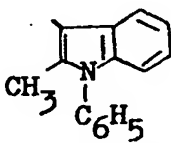
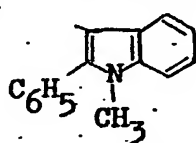
in denen

- Z_1 Wasserstoff, einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Phenylrest,
 Z_2 einen C_1 bis C_4 -Alkyl- oder Phenylrest,
 m_1 die Zahlen 0, 2 oder 3 und
 $An(-)$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl- und Phenylreste
 und die Ringe E und G substituiert sein können.

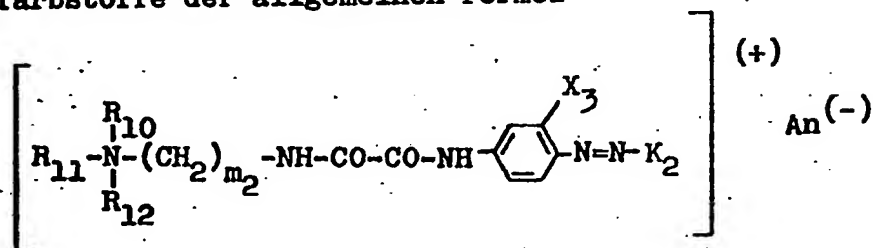
8. Azofarbstoff der allgemeinen Formel



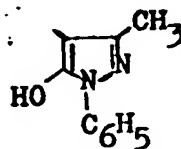
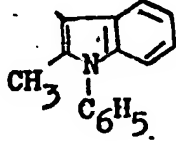
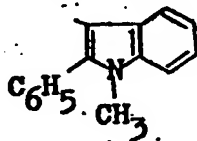
worin

 R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl, R_{11} Methyl oder Äthyl, R_{12} Methyl oder Äthyl, X_2 Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Chlor, K_2 die Reste m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
 $An(-)$ ein Anion bedeuten

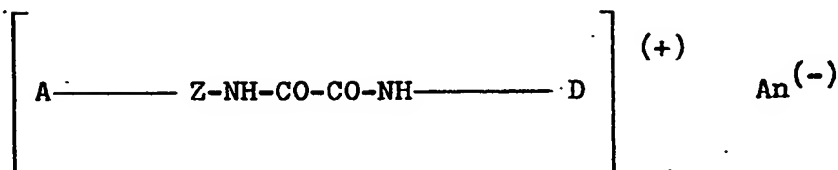
9. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

 R_{10} Methyl, Äthyl oder Benzyl, R_{11} Methyl oder Äthyl, R_{12} Methyl oder Äthyl, X_3 Wasserstoff oder Chlor, K_2 die Reste m_2 die Zahlen 0 oder 3 und
 $An(-)$ ein Anion bedeuten.

10. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin

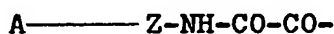
A eine quaternäre Ammoniumgruppe,

D den Rest eines Farbstoffs,

Z eine direkte Bindung oder ein Brückenglied und

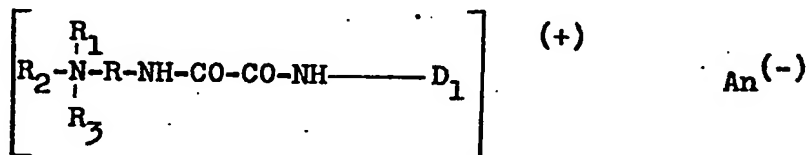
An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen, die einen Rest der Formel



enthalten, worin die Reste A und Z die oben genannte Bedeutung haben, in Farbstoffe oder Farbstoff-Vorprodukte, die dann in die gewünschten Endfarbstoffe umgewandelt werden, einfügt.

11. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin

D₁ den Rest eines Azofarbstoffs,

R eine direkte Bindung oder einen Alkylenrest,

R₁ einen Alkyl-, Aralkyl- oder Aminorest,

R₂ einen Alkylrest,

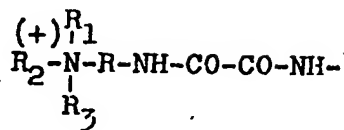
R₃ einen Alkylrest oder

R₂ und R₃ zusammen mit N einen Heterocyclus oder

R₁, R₂ und R₃ zusammen mit N einen Pyridiniumrest und

An⁽⁻⁾ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amin-R st substituiert sein können,

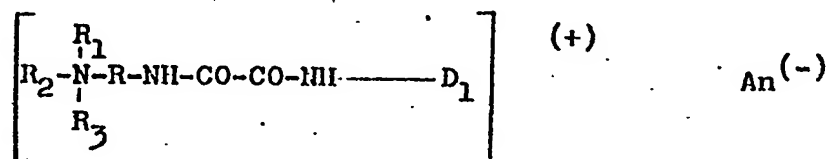
dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoverbindungen, die ein n Rest der Formel



enthalten,

worin die Reste R bis R_3 die oben genannte Bedeutung haben, mit Kupplungskomponenten umgesetzt.

12. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin

D_1 den Rest eines Azofarbstoffs,

R eine direkte Bindung oder einen Alkylrest,

R_1 einen Alkyl-, Aryl- oder Aminorest,

R_2 einen Alkylrest,

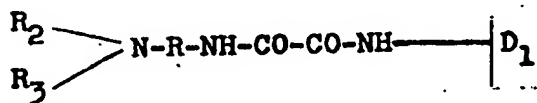
R_3 einen Alkylrest oder

R_2 und R_3 zusammen mit N einen Heterocyclus oder

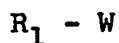
R_1 , R_2 und R_3 zusammen mit N einen Pyridiniumrest und

$\text{An}^{(-)}$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amino-Reste substituiert sein können,

dadurch gekennzeichnet, daß man Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



worin die Reste D_1 , R , R_2 und R_3 die ob n genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der allg m inen Form l

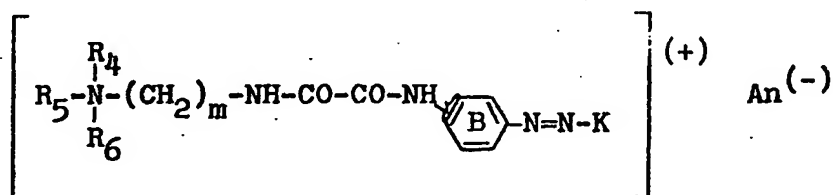


worin

R_1 einen Alkyl-, Aralkyl- oder Aminorest und

W einen als Anion abspaltbaren Rest bedeuten, quaterniert.

13. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der allgemeinen Formel



worin

K den Rest einer Kupplungskomponenten der Anilin-, Phenol-, Naphthol-, Indol-, Pyrazol-, Pyridin- oder Pyrimidinreihe

R_4 einen C_1 bis C_4 -Alkyl-, Benzyl- oder Aminorest,

R_5 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest,

R_6 einen C_1 bis C_4 -Alkylrest oder sechsgliedrigen Heterocyclus oder

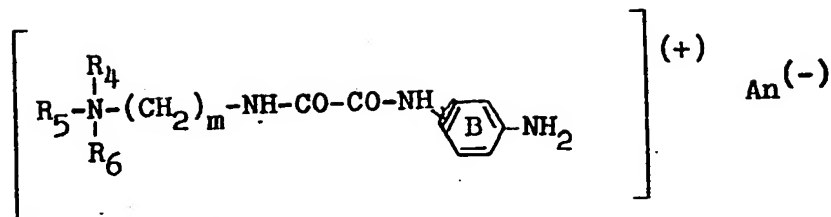
R_5 und R_6 zusammen mit N einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus,

m die Zahlen 0 oder 2 bis 6 und

$\text{An}^{(-)}$ ein Anion bedeuten und worin die Alkyl-, Aryl-, heterocyclischen und Amino-Reste und der Ring B substituiert sein können,

dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel

58



worin m und die Reste R_4 , R_5 und R_6 und $\text{An}^{(-)}$ die oben genannte Bedeutung haben, diazotiert und mit Verbindungen der allgemeinen Formel

H - K

worin K die oben genannte Bedeutung hat, kuppelt.

14. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bzw. as.Dicyanäthylens, von sauer modifizierten Synthesefasern, insbesondere sauer modifizierten Polyestern und sauer modifizierten Superpolyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Ansprüche 1 bis 9 verwendet.
15. Verfahren zum Färben bzw. Bedrucken von Leder, Papier, tannierter Baumwolle, Schreibflüssigkeiten, Druckpasten und ligninhaltigen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Ansprüche 1 bis 9 verwendet.
16. Konzentrierte Lösungen von kationischen Farbstoffen der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens 10 Gewichtsteile eines kationischen Farbstoffs gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in Form der freien Base oder als Salz mit organischen oder anorganischen Säuren und weitere Lösungs- und Verdünnungsmittel, insbesondere Wasser, Alkohole, Säuren, Ester, Amide, Ketone, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe und/oder andere Lösungs- und Verdünnungsmittel.
17. Fasermaterialien aus Polymerisaten und Mischpolymerisaten des Acrylnitrils bzw. as.Dicyanäthylens, aus sauer modifizierten

Synthesefasern, insbesondere sauer modifizierte Polyester
und sauer modifiziertes Superpolyamid, gefärbt, spinnge-
färbt oder bedruckt mit Farbstoffen der Ansprüche 1 bis 9.

1